

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques VILLERMAUX

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la relaxation
de l'énergie de recombinaison homogène
de l'hydrogène atomique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le -9 MARS 1963 devant la Commission d'examen

MM. J. BARRIOL

Président

R. GIBERT
M. NICLAUSE
X. DUVAL

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques VILLERMAUX

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la relaxation
de l'énergie de recombinaison homogène
de l'hydrogène atomique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. J. BARRIOL

Président

R. GIBERT
M. NICLAUSE
X. DUVAL

} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY



Doyen :

M. ROUBAULT

1^{er} Assesseur :

M. AUBRY

2^e Assesseur :

M. VEILLET

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires :

MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE -
GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - De MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT -
DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. RAUX - LIENHART.

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	MM. HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	DELAMARE	
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DEBOUTTEVILLE	Zoologie
DAVID	Chimie organique	BONVALET	Mécanique physique
BOLFA	Minéralogie	Mme ROIZEN	Physique
NICLAUSE	Chimie	KERN	Minéralogie
FAIVRE	Physique appliquée	BASTICK	Chimie
AUBRY	Chimie minérale	DUCHAUFOR	Pédologie
DUVAL	Chimie	NEEL	Chimie ind. organique
COPPENS	Radiogéologie	GARNIER	Agronomie
FRUHLING	Physique	WEPPE	Minéralogie appliquée
SUHNER	Physique expérimentale	BERNARD	Géologie appliquée

Maîtres de Conférences :

MM. WERNER	Botanique	MM. GUDEFIN	Physique
REGNIER	Physico-chimie	HORN	Physique
CONDE	Zoologie	CERF	Mathématiques générales
GOSSE	Génie chimique	FRENTZ	Biologie animale
CHAMPIER	Physique	Mme HERVE	Math. (propédeutiques)
GAY	Chimie biologique	AUROUZE	Géologie
ROCCI	Géologie	FELDEN	Physique M. P. C. (Epinal)
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie (ISIN)
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique (ISIN)
Mme BASTICK	Chimie M. P. C. (Epinal)	N.	Physique théor. et nucl.

Chargés d'Enseignement :

MM. EYMARD	Math. (propédeutique)	MM. DEVIOT	Physique du solide
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques

Secrétaire Principal :

M. CARON

A mon Maître :

M. René GIBERT

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy et à l'Ecole
Nationale Supérieure des Industries Chimiques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Le présent travail m'a été proposé en 1958 par M. le professeur R. GIBERT, et mené à bien sous sa direction au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Je tiens d'abord à dire la profonde admiration que m'inspire mon Maître et la grande reconnaissance que je lui dois. En me guidant avec une égale compétence dans les domaines les plus divers, allant de l'électronique à la mécanique statistique, en passant par l'acoustique, la Cinétique et l'étude des phénomènes de transport, il a su me montrer l'unité profonde de la démarche scientifique et les liens sous-jacents qui relient des disciplines en apparence fort éloignées. A l'époque des équipes de recherche étroitement spécialisées, et de la multiplication vertigineuse des publications scientifiques, mon Maître m'a révélé le rôle que peut jouer le Chercheur isolé, disposant du recul nécessaire pour saisir entre les phénomènes des rapports que ne perçoit pas le spécialiste trop exclusif. Tout en se tenant prêt à m'aider dans la direction que j'avais choisie, il a toujours laissé libre cours à mon initiative personnelle. Il m'a confié initialement un sujet d'études à la fois vaste et en apparence défriché, qui m'a conduit à aborder les techniques et les méthodes les plus diverses, et m'a convaincu, parfois à mes dépens, de la nécessité absolue du contact permanent avec la réalité expérimentale. Expérience risquée, certes, mais riche d'enseignements. Il m'a montré que bien des questions considérées comme approximativement réglées gagnaient à être précisées et à nouveau examinées sans idée préconçue ; il m'a convaincu que la solution d'un problème pouvait se trouver parfois en lisant Descartes, Fourier ou Arrhénius plutôt qu'en consultant les "Chemical Abstracts". Comment ne pas le remercier aussi pour le réconfort qu'il a su m'apporter aux heures du plus sombre découragement ? Que mon Maître soit assuré ici de rester pour moi un modèle de pensée rationnelle et d'humanisme scientifique.

Je remercie M. M. LETORT, directeur général scientifique du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, et MM. les professeurs H. WAHL et J. BASTICK, successivement directeurs de l'E.N.S.I.C., pour la sollicitude qu'ils m'ont témoignée depuis mon entrée à l'Ecole.

Je remercie M. le professeur J. BARRIOL d'avoir accepté de présider mon jury et M. le professeur M. NICLAUSE d'avoir bien voulu en faire partie. Après m'avoir initié sur les bancs de l'Ecole, respectivement aux délicats problèmes de Chimie Structurale et aux aspects modernes de la Cinétique Chimique, mes deux Anciens Maîtres m'ont toujours prodigué d'excellents conseils et ont fait preuve à mon égard de la plus bienveillante amabilité.

Mes remerciements vont également à M. le professeur X. DUVAL, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury et m'a proposé le sujet de ma seconde Thèse. Je lui dois de fort pertinentes remarques et tiens à lui témoigner ma gratitude pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée dans les domaines où les techniques de nos deux Laboratoires sont voisines. Au cours de mon travail, j'ai pu apprécier l'utilité de son court mais magistral enseignement de Cinétique Hétérogène et envier l'étendue de ses connaissances bibliographiques. Je sais que les conceptions scientifiques du professeur DUVAL ont inspiré bien des jeunes chercheurs, et je m'efforce d'être de ceux-là.

Mais, je devrais probablement citer ici tout le Corps Professoral de l'Ecole, pour l'enseignement de qualité qu'il m'a dispensé lorsque j'étais étudiant, et l'intérêt qu'il a témoigné ensuite pour mon travail de recherche. Je remercie en particulier M. le professeur P. LE GOFF, avec qui j'ai eu plusieurs intéressantes discussions au cours desquelles j'ai apprécié le dynamisme de ses conceptions en matière de recherche scientifique, sans oublier les chercheurs de son Laboratoire pour la collaboration matérielle spontanée qu'ils ne m'ont jamais refusée.

Je remercie M. le professeur J. LEGRAS, ses collaboratrices et collaborateurs du Centre de Calcul Automatique de l'Université de Nancy, et en particulier mon ami F. THOMAS, pour l'aide et les facilités qu'ils m'ont accordées dans le domaine nouveau de l'utilisation de l'Ordinateur IBM 650. A l'heure où ses collègues n'ont que trop tendance à s'isoler dans les jeux subtils de la Mathématique moderne, M. le professeur LEGRAS a compris les besoins réels des utilisateurs des mathématiques. Je lui suis très reconnaissant d'avoir mis à ma disposition le puissant outil de calcul sans lequel ce travail n'aurait pas été possible.

Il me faut également évoquer l'excellente ambiance qui règne dans les différents Laboratoires, grâce à la présence de tous mes camarades Anciens de l'Ecole, qui en forment l'ossature. Au delà du cloisonnement des différents services de recherche, que de discussions fécondes, que d'échanges d'idées, de documentation et de matériel ont été facilités par la solidarité agissante et les liens de camaraderie noués sur les bancs de l'Ecole ! Je ne saurais passer sous silence en particulier l'aide et les conseils que m'ont apportés, lors de mes débuts dans le travail de Laboratoire, mes amis D. BALESDENT, A. DOGNIN, A. PENELOUX, F. VERGNES, et bien d'autres que je ne puis tous citer. Mais j'apprécie également à sa juste valeur l'ambiance jeune et détendue, et la bonne humeur communicative dont s'entourent mes actuelles et actuels camarades de Laboratoire.

Enfin, je n'oublie pas pour terminer ce que je dois au personnel de l'Appareil administratif et technique de l'Ecole, et particulièrement à M. CHANUT pour les délicates pièces de verre et de quartz qu'il a soufflées, à M. LECLER pour sa diligence dans la préparation des manuscrits, et à MM. LITAIZE et MAIRE pour les fins montages mécaniques qu'ils ont réalisés.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

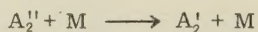
GÉNÉRALITÉS ET POSITION DU PROBLÈME

Après avoir connu une phase purement descriptive, la Cinétique Chimique nous permet aujourd'hui d'entrevoir le mécanisme intime de la réaction chimique. Les progrès sont particulièrement sensibles dans la compréhension des réactions en phase gazeuse. De nouvelles et puissantes méthodes expérimentales sont apparues, qui permettent d'aborder l'étude des mécanismes élémentaires des réactions rapides. D'autre part, depuis une vingtaine d'années, les théories des vitesses absolues des réactions se sont perfectionnées. S'appuyant sur les données expérimentales nouvellement acquises, utilisant largement les ordinateurs électroniques, la mécanique quantique peut maintenant aborder la prévision quantitative des constantes de vitesse des processus élémentaires.

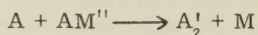
Ces travaux récents ont souligné l'importance des écarts à l'équilibre statistique dans le mécanisme des réactions. Au cours de l'acte chimique, l'énergie libérée se répartit sur les différents degrés de liberté des produits formés dont la distribution peut ainsi s'écarter notablement de la distribution d'équilibre ([25] Chap. XVI) [51]. Celle-ci se rétablit ensuite par des collisions intermoléculaires au cours desquelles l'énergie se répartit sur les niveaux de vibration, de rotation et de translation. Lorsque la réaction chimique est lente, ou n'intéresse qu'une très faible partie des molécules en présence, l'échange d'énergie a lieu rapidement et l'on admet que les produits de la réaction sont en équilibre statistique avec les espèces réagissantes. C'est une telle hypothèse qui est à la base de la théorie du complexe activé : en raison du petit nombre de particules possédant une énergie d'activation suffisante pour réagir, on peut écrire l'équilibre entre le complexe et les substances qui lui donnent naissance. Une telle condition cesse d'être remplie lorsque l'équilibre statistique se rétablit avec une vitesse comparable à celle de la réaction, c'est-à-dire lorsque la durée de celle-ci est du même ordre de grandeur que les temps de relaxation des diverses formes d'énergie interne [56] ([83] p.87). Il en est ainsi pour des réactions très rapides à haute température, ou pour des réactions moyennement rapides mettant en jeu une forme d'énergie interne persistante dans les conditions de la réaction. La première catégorie concerne en particulier les réactions qui prennent naissance dans les ondes de choc et dans les écoulements hypersoniques, où les durées caractéristiques des phénomènes hydrodynamiques, des phénomènes de transport, des phénomènes chimiques, et de la relaxation de l'énergie interne peuvent être du même ordre de grandeur [7]. L'importance de ces problèmes en balistique extérieure (déplacement d'engins hypersoniques dans l'atmosphère) et intérieure (réactions chimiques dans les tuyères propulsives)

explique dans une certaine mesure le soudain intérêt que leur ont porté de nombreuses équipes de chercheurs, à côté des Ecoles de Cinétique traditionnelles.

Dès 1936, OLDENBERG et FROST [61] soulignent l'importance des échanges entre les diverses formes d'énergie interne dans l'activation des réactions chimiques. Les travaux récents concernent notamment les perturbations des constantes de vitesse [101] et la relaxation des systèmes d'oscillateurs [72] [73] [74] [56] en raison du rôle particulier que joue l'énergie de vibration en cinétique hors équilibre. En effet, il est maintenant clairement établi que dans les réactions exothermiques entre atomes et molécules, du type échange $A + BC \longrightarrow AB + C$, ou association $A + B + C \longrightarrow AB + C$, la plus grande partie de l'énergie libérée dans l'acte primaire l'est sous forme d'énergie de vibration du produit moléculaire formé. En ce qui concerne les réactions d'échange, on se reportera aux revues de Mc GRATH et NORRISH [31], J.C. POLANYI [67], BASCO et NORRISH [4] et aux travaux de EVANS et POLANYI [24], Mc KINLEY, GARVIN et BOUDART [45], F.T. SMITH [87], CASHION et POLANYI [13] [14] [15] [16] etc. Les réactions d'association ont été moins étudiées. J.C. POLANYI [67] envisage le cas des associations triparticulaires. Il observe que le complexe activé résultant de l'association $A + A \longrightarrow A_2''$, qui ne persiste que pendant la durée d'une vibration, est stabilisé par une collision avec une tierce particule qui ne peut emporter que peu d'énergie, laissant ainsi la molécule A_2 dans un état de vibration élevé. La haute efficacité de M (presque tous les triples chocs sont efficaces) est d'ailleurs liée au petit nombre de quanta échangés lors de la collision. A une période de vibration près, il est impossible de distinguer entre les deux mécanismes :



ou



la formation préalable d'un complexe AM' est seulement plus probable si la particule M donne lieu à une collision plus "molle" que A. Lors des collisions ultérieures, la molécule vibrante A_2' subit des sauts quantiques successifs qui peuvent éventuellement conduire à une redissociation. POLANYI explique ainsi la légère énergie d'activation négative des réactions de recombinaison. Une telle description de la recombinaison par désactivations successives est également adoptée par BENSON et TAKAYUKI FUENO [8]. En s'appuyant sur la forme des surfaces équipotentiellles, EVANS et M. POLANYI [24] ont d'abord admis que la molécule BC issue du complexe activé ABC retient d'autant plus d'énergie de vibration qu'il existe moins de répulsion entre les produits de la réaction. J.C. POLANYI [67] montre que cette condition n'est pas nécessaire, et que la molécule formée possède dans tous les cas de l'énergie de vibration. Jusqu'à présent, les techniques d'étude de la distribution d'énergie dans les produits ont principalement mis en jeu des propriétés optiques : émission de rayonnement lors de la désactivation des produits formés observation de leur spectre d'absorption, émission de rayonnement par des atomes après collision avec les produits. J.C. POLANYI cite cinq cas de mise en évidence d'espèces vibrantes par réactions d'association (voir les références dans [67]) :

$N + N + M \longrightarrow N_2' + M$, qui intervient dans la postluminescence orangée de l'azote activé.

$N + O + M \longrightarrow NO' + M$, qui intervient dans la postluminescence bleue de l'oxyde nitrique.

$C + C + M \longrightarrow C_2' + M$, invoqué par Herzberg pour interpréter le spectre de la décharge dans l'oxyde de carbone.



et $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2' + M$ décélés par émission infrarouge dans les mélanges $H + NO$ et $H + O_2$.

BAUER et SALKOFF [6] invoquent également une molécule O_2 ($^3A \Sigma_u^+$) ($v = 9, 10$) en vibration dans la recombinaison de l'oxygène atomique. Ces auteurs estiment que le produit d'une association triparticulaire conserve de l'énergie de vibration, car le transfert d'énergie de la vibration à la translation est difficile. Dans certaines conditions, GOLDEN et MYERSON [30] ont effectivement mis en évidence une molécule O_2' ($v = 1$) dans son état électronique fondamental. Rappelons pour mémoire que NORRISH et ses collaborateurs [4] ont rencontré cette molécule, portant jusqu'à 17 quanta de vibration, dans des réactions d'échange résultant de la photolyse éclair de l'ozone, du bioxyde d'azote et du bioxyde de chlore. La recombinaison des atomes d'azote peut également donner naissance à une molécule possédant un excès d'énergie de vibration. C'est ainsi que KAUFMAN et KELSO [43], puis DRESSLER [19] ont décélé jusqu'à 30 % de molécules N_2' ($v = 1$) dans l'état électronique fondamental dans l'azote actif obtenu par décharge. L'injection de protoxyde d'azote produit une désactivation et la libération de l'énergie de vibration sous forme de chaleur. Les molécules actives peuvent être mises en évidence spectroscopiquement. Sous 1 à 3 torrs de pression totale, leur durée de vie est de 50 ms, et sous 60 torrs, de 10 ms.

La caractéristique essentielle des espèces actives vibrantes est leur grande persistance, en raison de la difficulté d'échange entre énergie de vibration et énergie de translation. Signalée expérimentalement par de nombreux auteurs [37] ([36] p. 213) dont EUCKEN et ses collaborateurs [21], RIEKE [71], PATAT et BARTHOLOME [64], DWYER [20] qui observe des molécules d'iode excitées persistant pendant 1/30 sec., et justifiée théoriquement ([57] p. 292), cette importante propriété reçoit sans cesse de nouvelles confirmations [50] [97].

La désactivation par collisions obéit aux mêmes règles de sélection que la désactivation par rayonnement. Elle ne peut avoir lieu que par quanta successifs par transformation de l'énergie de vibration en énergie de translation-rotation, à l'exclusion du rayonnement, dans le cas des molécules diatomiques homonucléaires [72] [73] [74] [56]. Lors d'une collision d'une molécule excitée avec une molécule neutre, trois éventualités sont possibles :

- 1/ persistance de la vibration,
- 2/ perte d'un quantum de vibration transformé en translation rotation,
- 3/ passage direct d'un quantum de vibration d'une molécule à l'autre [51] [64] [36] [50]. Dans ce cas l'activité se conserve globalement. Le passage direct est d'autant plus facile que les molécules ont des fréquences plus voisines (avec un maximum dans le cas où les molécules sont identiques), ou présentent une certaine "affinité chimique" ainsi que l'ont montré EUCKEN et BECKER [22] puis RICHARDS (en 1939) et KITTEL (en 1946). Le transfert direct est également plus probable lorsque l'excès d'énergie à transmettre est important [102]. Au contraire, la collision d'une molécule activée avec un atome léger, comme celui d'hélium, peut ne donner lieu à aucun transfert [23]. Ainsi que l'ont clairement vu PATAT et BARTHOLOME [64], la transmission directe de la vibration permet de concilier les résultats apparemment contra-

dictoires des mesures cinétiques et des mesures acoustiques. D'après les premières, l'efficacité d'une tierce particule est voisine de l'unité pour la désactivation d'un complexe de recombinaison, tandis que suivant les secondes, la perte d'un seul quantum de vibration nécessite un très grand nombre de collisions. Ces résultats sont compatibles si l'on observe que le transfert direct et facile d'un quantum de vibration est de nature à stabiliser la molécule issue de la recombinaison, mais que ce quantum peut ensuite se transmettre un très grand nombre de fois avant de se transformer en énergie de translation. Les mesures cinétiques nous permettent d'accéder à la vitesse de stabilisation des complexes activés, tandis que les mesures acoustiques ne traduisent que la relaxation de l'activation globale.

La détermination théorique et expérimentale de la probabilité de désactivation par choc a donné lieu et donne encore lieu à de nombreux travaux. Les probabilités de désactivation sont différentes suivant le niveau quantique de la vibration. Leur estimation, amorcée par ZENER [104], puis LANDAU et TELLER [48], se poursuit actuellement par les méthodes de la mécanique quantique [72] [73] [74] [56] [5] [69] [79] [80] [18]. C'est un problème difficile qui nécessite la connaissance de la courbe d'énergie potentielle de la molécule diatomique, du potentiel d'action intermoléculaire et de leurs perturbations lors du rapprochement des deux particules. Les déterminations expérimentales, fondées sur des méthodes essentiellement acoustiques (absorption et dispersion des ultrasons) ne permettent le plus souvent d'accéder qu'à la probabilité $\mathcal{Q}_{10}$ de désactivation du premier niveau au niveau fondamental. Selon les auteurs, les résultats sont exprimés par une probabilité $\mathcal{Q}$ (fraction des chocs efficaces), par le nombre $1/\mathcal{Q}$ de chocs nécessaire à la perte d'un quantum, par le temps de relaxation τ associé au transfert d'énergie correspondant, par son inverse, la constante de vitesse k du processus de désactivation, voire par une section efficace de désactivation. Certaines de ces grandeurs sont reliées par la relation

$$\mathcal{Q}Z = 1/\tau = k \quad \text{avec} \quad A_2^{(n)} + M \xrightarrow{k} A_2^{(n-1)} + M$$

Z est le nombre de chocs subis par seconde par la particule excitée. Notons que k et τ sont directement issus de l'expérience. Le passage à $\mathcal{Q}$ nécessite la connaissance de la section efficace. Cette grandeur est donc plutôt utilisée par les théoriciens.

Nous ne pouvons dresser ici un tableau des résultats extrêmement variés, compte tenu de la nature des gaz et de la température. Le lecteur se reportera pour cela aux revues spécialisées [37] [36] [80]. Le nombre de chocs nécessaire à la perte d'un quantum dépend fortement de la nature des partenaires. Certains couples sont favorables au transfert vibration $\rightarrow$ translation-rotation. Par contre, dans certains cas, le nombre de chocs $1/\mathcal{Q}$ peut dépasser un million à la température ordinaire. L'oxygène activé obtenu par NORRISH et ses collaborateurs résiste à 10^7 chocs avec un atome d'Argon. A 288°K , KNÖTZEL et KNÖTZEL [46] ont trouvé pour la désactivation $\text{O}_2 - \text{O}_2$ $\mathcal{Q}_{10} = 4 \cdot 10^{-8}$ et pour le système $\text{N}_2 - \text{N}_2$, HUBER et KANTROWITZ [41] ont trouvé à 600°K $\mathcal{Q}_{10} = 3 \cdot 10^{-8}$. Le record semble appartenir à CO pour lequel WINDSOR, DAVIDSON et TAYLOR [102] indiquent encore $\mathcal{Q}_{10} = 5 \cdot 10^{-7}$ à 1400°K . Le calcul permet de retrouver ces valeurs avec une bonne approximation [69] [79]. Il indique, comme l'expérience, une augmentation de $\mathcal{Q}$ avec la température. A très haute température, l'efficacité du choc tend vers l'unité [5]. L'énergie de vibration participe alors à l'équilibre statistique et ses niveaux commencent à être occupés. Les probabilités ci-dessus ne concernent la perte que d'un seul quantum. Le nombre de chocs moyen nécessaires pour désac-

tiver des molécules hautement excitées comme celles qu'ont observées NORRISH et ses collaborateurs (17 à 19 quanta) peut donc dépasser 10^8 [4].

En résumé, il existe des arguments théoriques très solides pour penser que la recombinaison atomique triparticulaire donne naissance à une molécule dans un état de vibration élevé. La mise en évidence expérimentale de telles espèces actives est maintenant certaine, et particulièrement nette dans le cas de l'oxygène et de l'azote. L'extrême lenteur de l'échange entre énergie de vibration et énergie de translation-rotation assure aux espèces actives une relative stabilité et une durée de vie non négligeable.

Le présent travail a pour objet l'étude, par une méthode thermocinétique, de la relaxation de l'énergie de recombinaison homogène de l'hydrogène atomique, afin de déterminer si ce processus engendre de l'hydrogène moléculaire excité en vibration, et doué d'une persistance observable.

Notre attention s'est portée sur l'hydrogène, dont l'atome est le plus simple des radicaux libres et la molécule la mieux connue des particules diatomiques. Son énergie de dissociation (104 Kcal/mole) est inférieure à l'énergie d'excitation du premier niveau excité $A^1\Sigma^+$ (258 Kcal/mole), de sorte que la recombinaison ne peut donner naissance qu'à une molécule dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, à moins d'imaginer l'intervention simultanée et hautement improbable, de plus de deux atomes. Au contraire, les molécules d'azote et d'oxygène, plus complexes, possèdent de nombreux niveaux électroniques d'énergie inférieure à l'énergie de dissociation, dont la présence complique l'interprétation des expériences de recombinaison et nécessite le plus souvent la mise en oeuvre de méthodes spectroscopiques. On dispose de plus, dans le cas de l'hydrogène, d'une méthode de dissociation photosensibilisée par le mercure qui présente tous les avantages des méthodes photochimiques dans les problèmes de cinétique quantitative. Il est donc naturel de s'adresser à la plus simple des réactions pour tenter d'élucider un mécanisme élémentaire.

La recombinaison de l'hydrogène atomique est le type même du problème fondamental qui est actuellement considéré comme à peu près résolu, alors que subsistent d'importantes incertitudes dans la description quantitative du phénomène et que nombre de résultats contradictoires n'ont jamais reçu d'explication. C'est un problème difficile, en raison de l'absence d'une méthode sensible, précise, et non destructive, de dosage absolu des atomes d'hydrogène. L'étude de la vitesse de recombinaison a été abordée par bien des méthodes [2] [42], ce qui prouve qu'il n'y en a aucune qui soit vraiment satisfaisante. La plupart des auteurs ont travaillé sur l'hydrogène de WOOD, obtenu dans la décharge électrique. Cette méthode a deux inconvénients : puissante et brutale, elle permet certes d'obtenir de fortes concentrations atomiques, mais donne aussi naissance à des espèces excitées mal définies qui peuvent persister un certain temps. Un deuxième inconvénient, plus grave, est la nécessité de travailler dans un domaine de très basses pressions, au plus égales à quelques torrs : d'où une part non négligeable et difficile à évaluer de recombinaison hétérogène et de diffusion. De plus, l'impossibilité de faire varier la pression totale dans un large domaine limite singulièrement l'étude de l'influence de ce paramètre important. Par contre, le domaine des basses pressions est bien adapté au dosage des atomes par les jauges de WREDE-HARTECK, par excitation du spectre atomique [91] et, dans une moindre mesure, par recombinaison catalytique et mesure de la chaleur dégagée. Si la deuxième de ces méthodes a fourni les valeurs actuellement considérées comme les plus sûres pour les constantes de recombinaison tri-

particulière, la méthode catalytique fournit des résultats d'interprétation très délicate [1]. Elle donne en outre une mesure de l'activité globale qui ne permet pas de distinguer les atomes d'éventuelles espèces actives.

La production photochimique des atomes par la méthode de CARIO et FRANCK est d'un emploi plus souple et plus propre pour un travail quantitatif, ainsi que le reconnaissaient déjà H.S. TAYLOR et A.L. MARSHALL [93] en 1925 : "For kinetic studies with gases, the activation of hydrogen by the resonance radiation of mercury is more amenable to experimental manipulation". De plus, l'énergie du quantum 2537 Å, à peine supérieure à l'énergie de dissociation de l'hydrogène, ne peut exciter les niveaux électroniques. Son seul inconvénient est de ne produire qu'une très faible concentration d'atomes. Dans certains cas, cette caractéristique peut cependant devenir intéressante, en cela qu'elle réalise exactement les conditions les plus simples de l'étude de la relaxation de l'excitation : un très petit nombre de particules actives noyées dans un "bain de chaleur" en équilibre avec qui elles peuvent échanger de l'énergie [56]. La méthode photochimique permet l'étude de la recombinaison sous des pressions plus élevées. Elle a été mise en oeuvre essentiellement dans trois cas. En 1935, FARKAS et SACHSSE [27] ont dosé les atomes libres dans l'état stationnaire en mesurant la vitesse de conversion du para en orthohydrogène. En 1935 également, SENFTLEBEN et HEIN [82] ont tenté d'étudier le régime transitoire en mesurant la variation de conductibilité thermique du mélange $H + H_2$, reliée, pensaient-ils, à la température d'un fil chaud dissipant une puissance constante dans l'axe d'un réacteur cylindrique. Leur travail est aujourd'hui très critiqué et nous semble discutable pour au moins trois raisons : le fil métallique catalyse la désactivation des espèces actives ; la production homogène de chaleur dans le réacteur modifie la conductivité apparente du milieu, que les auteurs interprètent uniquement en termes de conductibilité thermique ; et les inerties thermiques du fil et du gaz sont de l'ordre de grandeur de la durée de la réaction. Enfin, en 1941, SHOJI SHIDA [84] [85] a, pour la première fois, appliqué une méthode thermique, définie par HORIBA [40] à l'étude du régime transitoire de recombinaison : SHOJI SHIDA mesure la vitesse de refroidissement d'un mélange en cours de recombinaison au moyen d'un micromanomètre sensible. La fin de la courbe de refroidissement, lorsque la réaction est terminée, fournit les constantes thermiques du gaz. Au début de la courbe, l'écart au refroidissement pur permet de calculer la vitesse d'apparition de la chaleur que l'auteur confond avec la vitesse de la réaction, ce qui suppose que l'équilibre statistique est rétabli. Malheureusement SHOJI SHIDA ne semble avoir effectué que quelques expériences, à des pressions très voisines de 650 torrs. A ces pressions, la convection n'est pas négligeable. De plus, la grande dimension du réacteur et la tension de vapeur du mercure ne sont pas compatibles avec une concentration atomique uniforme. Les courbes sont analysées sommairement sur la base d'une recombinaison triparticulaire $H - H - H_2$, et la constante trouvée est nettement plus élevée ($4.4 \times 10^{16} \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ cc}^2$) que les valeurs admises précédemment. L'étude de l'influence de la pression et de l'intensité de l'irradiation initiale n'est pas abordée, de sorte que SHOJI SHIDA n'a pu soupçonner l'écart au comportement classique et la fécondité de la méthode.

Les quelques rappels que nous venons de faire indiquent clairement qu'une étude détaillée de la recombinaison homogène de l'hydrogène atomique n'a été abordée qu'à très basse pression, ou par des méthodes qui mesurent directement la disparition des atomes, et ne s'intéressent pas aux produits de la réaction et à la façon dont est libérée l'énergie de recombinaison. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique de ce phénomène

dans le domaine des pressions moyennes. Si l'on admet que l'équilibre statistique ne se rétablit pas instantanément entre le milieu et les produits de la réaction, la méthode de HORIBA-SHOJI SHIDA nous permet d'accéder au mécanisme du transfert de l'énergie de recombinaison et de mettre éventuellement en évidence des molécules actives excitées en vibration, si celles-ci ont une persistance qui n'est pas négligeable devant la durée de la réaction. Nous avons donc cherché à perfectionner et à développer cette méthode. Nous avons utilisé la dissociation photosensibilisée par la raie de résonance 2537 Å du mercure pour produire une concentration stationnaire d'hydrogène actif, puis, supprimant brusquement l'irradiation, nous nous sommes attaché à l'étude du régime transitoire, dans l'esprit que préconisait déjà H.W. MELVILLE [54] dans l'introduction à l'Etude des Réactions rapides de la Faraday Society en 1954 : "... An alternative method, which has been successfully applied to liquid phase reactions consists in following the non-steady state of these reactions either at the beginning or at the end of the reaction, when the source of radical reaction is suddenly cut-off, as for example, in the photochemical reaction (...) So far these methods have not been applied to gas-phase reactions for the simple reason that the physical conditions needed for the non - steady state technique cannot easily be complied with. The study of the non steady state of gas-phase reactions with suitable techniques would resolve these problems and it is to be hoped that this method may eventually be applied so that much more detailed understanding of gas phase processes can be obtained in this way".

Le chapitre deux du présent travail est consacré aux questions purement expérimentales. Il nous a d'abord fallu construire une source de radiation 2537 Å stable, puissante, et uniforme, et définir une forme du réacteur se prêtant au calcul. Puis nous avons mis au point un micromanomètre électronique enregistreur de grande sensibilité et faible constante de temps. Enfin, nous avons recherché des conditions expérimentales et un mode opératoire satisfaisants, notamment en ce qui concerne le contrôle de la tension de vapeur de mercure.

Le chapitre trois expose la méthode d'exploitation des courbes expérimentales. Nous y rappelons les résultats d'un travail préalable au cours duquel nous avons repris une étude complète des lois du refroidissement d'un gaz en cours de réaction thermique dans un réacteur cylindrique. Nous en avons déduit une méthode d'analyse thermocinétique permettant de relier la vitesse de production de la chaleur aux caractéristiques du refroidissement, même lorsque celui-ci a une durée inférieure ou égale à celle de la réaction chimique. L'application de la méthode à un grand nombre de courbes expérimentales nécessite l'emploi d'un ordinateur IBM 650 qui fournit directement les paramètres de la réaction. A cette occasion, s'introduit l'importante notion de "concentration énergétique". Soulignons dès maintenant le rôle que peut jouer en cinétique chimique l'emploi des calculatrices électroniques rapides à grande capacité. Elles permettent à l'expérimentateur de traiter un nombre considérable d'expériences par des méthodes exactes qui auraient rebuté le Cinétiste d'il y a vingt ans. L'exploitation statistique des résultats d'un grand nombre d'expériences permet de pallier la faible précision de chacune d'entr'elles. C'est précisément le cas ici.

Dans le chapitre quatre sont rassemblés les résultats expérimentaux. Nous indiquons à ce sujet un mode représentation extrêmement général qui consiste à porter en ordonnée l'avancement de la réaction que traduit le rapport de la concentration actuelle à la concentration initiale, et en abscisse le produit de ce rapport par le temps écoulé depuis le début de la réaction.

Dans le chapitre cinq, nous montrons que nos résultats sont incompatibles avec l'hypothèse d'une libération immédiate de l'énergie de recombinaison sur les degrés d'équilibre de translation-rotation. Nous éliminons la possibilité d'intervention du mercure ou de son hydrure. Il est donc nécessaire de proposer d'autres mécanismes susceptibles de rendre compte de ces résultats.

Le chapitre six est consacré à l'exposé d'un mécanisme complet faisant intervenir les principales réactions homogènes et hétérogènes dont le système peut être le siège et à la mise en équation qui en résulte. Dans les chapitres sept et huit, nous en extrayons deux théories partielles qui font appel à la production d'hydrogène moléculaire excité (théorie A) ou à un processus partiellement hétérogène (théorie B). L'application numérique de la théorie A nécessite à nouveau l'intervention d'un ordinateur électronique. Enfin, dans les chapitres neuf et dix, nous discutons nos résultats à la lumière de ces théories et tirons une conclusion générale de notre travail.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

A - LA LAMPE -

La source de radiation de résonance $2537 \text{ \AA}$ est une lampe à décharge à haute tension, cathode froide, et basse pression. La construction et les caractéristiques de ces lampes sont décrites notamment par FRANKENBURGER [28], FARKAS et MELVILLE [26], NOYES et LEIGHTON [60], KOLLER [47], ZWIKKER [105] et ORANJE [63]. La décharge à haute tension jaillit entre deux électrodes métalliques soudées dans un tube en quartz transparent contenant un gaz rare sous une pression de quelques torrs, ici du Néon saturé de vapeur de mercure. Dans ces conditions, plus de 90% de l'énergie lumineuse est émise dans les raies $1849 \text{ \AA}$ et $2537 \text{ \AA}$ du mercure. Afin de produire une irradiation à la fois intense et uniforme, nous avons utilisé une lampe en forme d'hélice à spires quasi-jointives entourant complètement le réacteur. Le corps de la lampe est constitué par un serpentín de quartz transparent formé d'un tube de diamètre intérieur 15 mm et de diamètre extérieur 18 mm. Ce serpentín comprend 32 spires de diamètre intérieur 60 mm. La longueur totale de la lampe est de 670 mm, ce qui représente une longueur de tube développée de près de 8 mètres. A chaque extrémité du serpentín, sont soudées des électrodes en fer du commerce pour enseignes lumineuses, de "calibre" 200 mA. Les électrodes sont entourées de manchons de refroidissement. Après un dégazage poussé, la lampe est scellée sous une pression de 1,85 torr de Néon spectroscopiquement pur : cette pression correspond à un optimum expérimental des conditions de fonctionnement.

Pour un travail de photochimie quantitative, il est indispensable d'alimenter la lampe en courant continu : le fonctionnement en courant alternatif est très instable et produit un papillotement parasite. Nous avons donc construit une alimentation continue très haute tension (jusqu'à 6 000 volts) susceptible de débiter un courant important (jusqu'à 200 mA). Les deux alternances de la haute-tension issue d'un transformateur $220\sqrt{2} \times 2600\sqrt{2}$ sont redressées par un montage en pont comprenant 4 diodes à vapeur de mercure. La haute-tension continue est ensuite filtrée et appliquée aux bornes de la lampe par l'intermédiaire d'une résistance-ballast placée en série et destinée à compenser la caractéristique à pente négative de la décharge. La valeur de la haute-tension est réglée par un autotransformateur placé au primaire. L'amorçage de la lampe est assuré par une capacité convenable qui, placée un court instant aux bornes de la lampe sous tension, provoque un régime d'oscillations de relaxation à forte tension de crête. Dans les expériences que nous allons décrire, il est indispensable de provoquer une extinction quasi instantanée de la lampe. On ne peut pour cela interrompre le circuit primaire de

l'alimentation, par suite de la constante de temps qu'introduit la cellule de filtrage. Il faut donc couper directement le circuit secondaire : à cet effet, nous avons construit un interrupteur constitué par deux lames argentées entre lesquelles vient s'introduire brutalement une longue lamelle isolante, portée par l'armature d'un électro-aimant. L'interrupteur est supporté par une suspension anti-vibratoire. L'ouverture de l'interrupteur haute-tension déclenche simultanément le dispositif de marquage de l'oscillographe (v. ci-dessous). Nous avons étudié le fonctionnement de la lampe au moyen d'une cellule photoélectrique : le ronflement maximum de 100 Hz est de l'ordre de 10% et le temps d'extinction d'environ 10 ms, ce qui correspond vraisemblablement au temps de soufflage de l'étincelle d'extra-courant de rupture et à la désionisation du plasma dans la décharge.

Le fonctionnement et la mise en régime d'une lampe à décharge de grande longueur (8 mètres) présentent certaines particularités. Grâce au dégagement de chaleur cathodique, il est facile d'obtenir que la température de l'eau de refroidissement s'établisse spontanément à la valeur optimale de 35 - 45°C. Par contre, la mise en régime est longue (1/2 heure environ). La décharge jaillit d'abord dans le Néon où elle est d'un rouge intense. Puis, à mesure que le mercure diffuse dans les spires la couleur vire au mauve blafard caractéristique tandis que la puissance rayonnée dans la raie 2537 Å peut décupler. Il est essentiel de ne commencer à travailler que lorsque toutes les spires sont également mauves, condition pour que l'éclairement soit uniforme le long de l'axe de la lampe. La mise en régime est à reprendre entièrement après une extinction qui dépasse quelques secondes. L'utilisation de ce type de lampe est donc assez délicat, et souvent fastidieux.

Des caractéristiques de fonctionnement moyennes correspondent à une tension aux bornes de 2 000 volts, pratiquement indépendante du courant, et à un courant de 100 mA. Dans ces conditions, nous avons déterminé l'énergie absorbée dans le réacteur, par une actinométrie chimique à l'oxalate d'uranyle [60]. La puissance absorbée est de l'ordre de 3×10^{17} photons par seconde et par centimètre de longueur comptée le long de l'axe de la lampe. C'est là une des valeurs les plus élevées qu'on puisse obtenir avec une lampe de ce type. La disposition en hélice permet de gagner environ un facteur 10 par rapport à la disposition droite (ainsi que nous l'avons vérifié au moyen d'une thermopile étalon). L'étude spectrophotométrique confirme que plus de 90% de l'énergie est émise dans la raie 2537 Å dont l'intensité est proportionnelle au courant dans la lampe. La raie 1849 Å, responsable de la forte production d'ozone, est très fortement absorbée par l'air et par l'eau de thermostatisation du réacteur.

B - LE REACTEUR -

Le réacteur est constitué par un tube de quartz fondu transparent de 27 mm de diamètre intérieur, 30 mm de diamètre extérieur et environ 690 mm de longueur (Fig.1). Il est entouré d'une chemise de thermostatisation transparente parcourue par l'eau d'un thermostat à circulation. Le réacteur ainsi chemisé est placé horizontalement (afin d'éviter la convection) dans l'axe de la lampe, elle-même entourée d'une feuille d'aluminium poli formant réflecteur. Grâce à ce dispositif il est possible de maintenir constante la température de la paroi du réacteur dont tout le volume est uniformément soumis à l'irradiation. Entre chaque série d'expériences, le réacteur est démonté et nettoyé à l'acide nitrique fumant, puis rincé à l'eau distillée et séché. Un

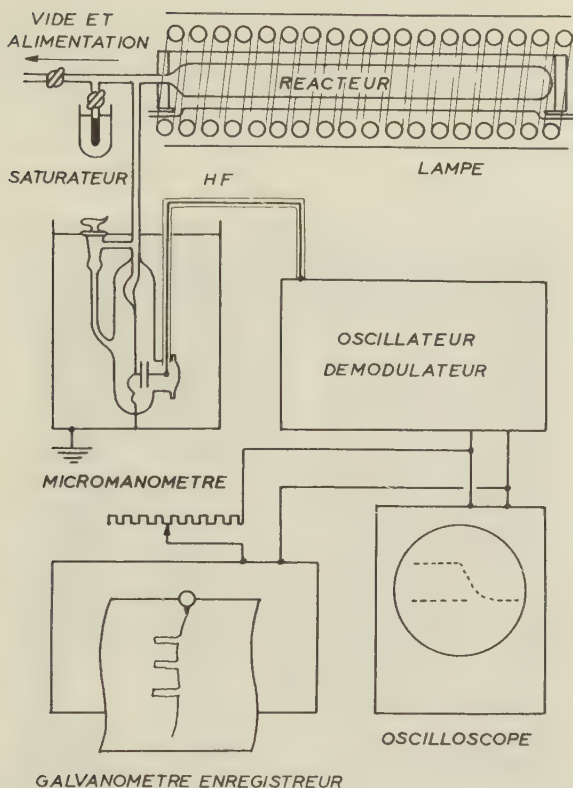


Fig. 1

tel traitement diminue sensiblement le pouvoir catalytique de la paroi selon certains auteurs [32]. Par l'intermédiaire d'un petit rodage, le réacteur est raccordé :

1/ A la ligne de vide et d'alimentation. Un piège à air liquide arrête la vapeur d'eau et la vapeur de mercure.

2/ Au saturateur à vapeur de mercure, constitué par un petit tube fermé contenant du mercure dont on peut régler la température.

3/ Au micromanomètre par l'intermédiaire d'une canalisation de 5 mm de diamètre et 40 cm de long.

Le volume mort qui échappe à l'irradiation est voisin de 7% du volume total. Pour éviter les dérives et les causes d'instabilité, le laboratoire est thermostaté. Les pressions de remplissage sont lues au cathétomètre à 0,01 torr près. L'hydrogène utilisé, de pureté 99,99%, contient moins de 1 p.p.m. d'oxygène, moins de 4 p.p.m. d'azote et moins de 10 mmg d'eau par m³. Nous avons utilisé concurremment de l'hélium spectroscopiquement pur, ou de l'hélium pour chromatographie. Les mélanges hydrogène-hélium sont réalisés au moyen d'une pompe à circulation de gaz dans un appareil sans cul-de-sac. L'installation de vide et d'alimentation de gaz est de type très classique et

ne mérite aucun commentaire particulier. Au cours des mesures, les oscillations de régulation du thermostat à circulation sont perceptibles. La régulation est donc mise hors service, tandis que l'échauffement dû à l'irradiation et au fonctionnement de la pompe est compensé par une circulation d'eau froide. La température du bain thermostatique, réglée par ce moyen à une valeur constante, est repérée par un thermomètre au 1/100 de degré qui permet un étalonnage en température des déviations du micromanomètre.

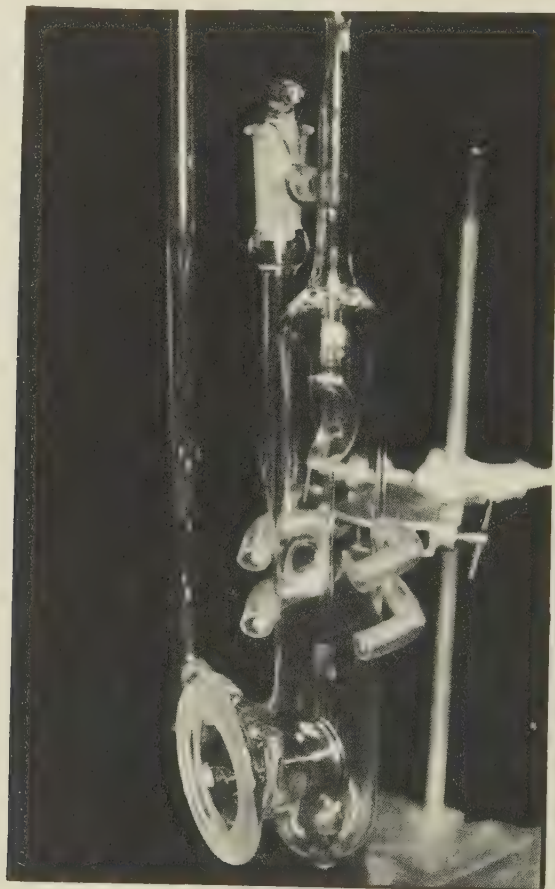


Fig. 2

C - LE MICROMANOMETRE - (Fig. 2)

L'essentiel de la description du micromanomètre a été donné ailleurs [96]. Rappelons qu'il s'agit d'un manomètre à cuiller en quartz du type Bourdon, dont le type a été choisi en raison de son inertie chimique alliée à une faible constante de temps. La cuiller est prolongée par une aiguille à l'extrémité de laquelle est fixé un plateau très léger formant armature de condensateur variable. L'armature mobile est reliée à la masse par un fil sans raideur, tandis que l'armature fixe, d'écartement réglable, est portée à un potentiel HF. En effet, ce condensateur variable règle la fréquence d'un

oscillateur à haute fréquence. Par l'intermédiaire d'un démodulateur et d'un amplificateur continu, on dispose finalement d'une tension électrique sous basse impédance proportionnelle à la pression différentielle. La jauge micromanométrique est plongée dans une cuve à eau parfaitement calorifugée, de grande inertie thermique et de température constante. De cette manière, la pression de référence du gaz enfermé dans le compartiment du condensateur de la jauge reste rigoureusement constante au cours de l'expérience.

La réponse du micromanomètre reste linéaire à 5% près pour des surpressions différentielles comprises entre 0 et 0,4 torr. La sensibilité électrique est voisine de $750 \mu\text{V}$ par micron de mercure, de sorte qu'on lit facilement des surpressions de 10^{-3} torr. La condition de linéarité exige toutefois qu'on ne dépasse pas des excès de température de mélange de l'ordre du degré dans la zone de pression que nous avons étudiée (30-300 torrs). Malgré l'emploi d'une cuiller en quartz, la fidélité n'est pas excellente, et ce défaut provient vraisemblablement de l'extraordinaire sensibilité aux déplacements du capteur électronique. Il est donc nécessaire de procéder à un étalonnage après chaque série d'expériences, sous la même pression totale et sur la même bande d'enregistrement. Cette opération se fait facilement en modifiant la température de l'eau de circulation, ce qui permet d'établir une correspondance directe entre la température de mélange dans le réacteur et la déviation enregistrée. Le manque de fidélité est responsable en grande partie de la dispersion de nos résultats. Compte-tenu du temps d'extinction de la lampe et de la durée des phénomènes étudiés (quelques centaines de millisecondes), on peut montrer que la constante de temps propre du micromanomètre et l'impédance de la canalisation qui le réunit au réacteur sont négligeables et sans effet sur l'allure des courbes transitoires enregistrées.

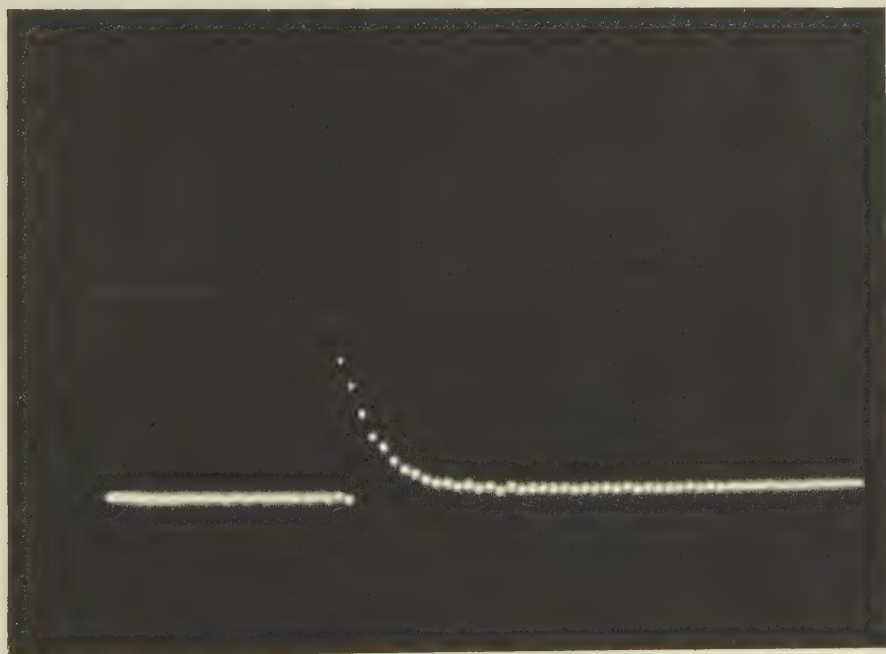


Fig. 3

Le signal de sortie est envoyé (Fig.1) :

1/ Sur un galvanomètre enregistreur qui inscrit la déviation permanente sous irradiation.

2/ Sur un oscilloscope qui permet d'enregistrer photographiquement les courbes transitoires de refroidissement. Les temps sont repérés par un marquage à 100 Hz qui découpe les courbes en tirets espacés de 10 ms (Fig.3).

D - CONTROLE DE LA TENSION DE VAPEUR DE MERCURE - CONDUITE DES EXPERIENCES -

La réalisation d'un mélange homogène hydrogène-vapeur de mercure de concentration connue n'est pas un problème simple. Lorsque le mercure joue un rôle cinétique actif, il est théoriquement indispensable de réaliser une concentration en mercure :

1/ uniforme dans tout le réacteur,

2/ réglable à volonté,

3/ de valeur connue,

4/ inférieure si possible à la tension de vapeur du mercure à la température ordinaire, qui absorbe déjà fortement le rayonnement de résonance.

En ce qui nous concerne, le mercure n'intervient que comme agent de transmission de l'énergie, sans participer au mécanisme de recombinaison. Seules les conditions 1 et 2, et dans une moindre mesure 4, sont donc impératives. Une étude expérimentale préliminaire nous a permis de définir un mode opératoire satisfaisant pour que les conditions ci-dessus se trouvent remplies, à l'exception de la troisième. Nous avons en particulier vérifié l'uniformité de la concentration en plaçant un cache en différents points du réacteur. Nous avons utilisé des tensions de vapeur de mercure variant dans un rapport de 1 à 6, correspondant à des températures comprises entre 0° et 25°C. Aux valeurs les plus élevées, il est probable que la production primaire d'hydrogène atomique est plus importante au voisinage de la paroi qu'au centre du réacteur. Cette circonstance n'est pas gênante étant donné que nous raisonnons sur des grandeurs de mélange, moyennes volumiques prises sur la section droite, grandeurs gouvernées en première approximation par des lois indépendantes de la distribution radiale.

Une série d'expériences comprend les principales étapes suivantes : mise en chauffe de l'électronique - dégazage prolongé du réacteur - mise en régime thermique de la circulation d'eau du saturateur - mise en chauffe de l'alimentation de lampe - remplissage du réacteur sous la pression maximale - réglage de la tension de mercure - allumage de la lampe et mise en régime - mise en marche de l'enregistrement du galvanomètre - brève extinction de la lampe, isolement du compartiment de référence du micromanomètre et réallumage rapide : Le micromanomètre indique la déviation permanente de l'état stationnaire - réglage de l'intensité lumineuse, ouverture de l'appareil photo, extinction de la lampe, enregistrement de la courbe de refroidissement et réallumage de la lampe - réglage d'une intensité lumineuse plus faible et

même processus etc. - Lorsque la gamme des intensités lumineuses a été décrite, extinction de la lampe et pompage du gaz à une pression un peu inférieure (la gamme des pressions est décrite en décroissant) et mêmes opérations, jusqu'à la pression la plus basse - à la fin de la série : extinction de la lampe et étalonnage immédiat de la sensibilité du micromanomètre.

CHAPITRE III

MÉTHODES D'EXPLOITATION DES COURBES EXPÉRIMENTALES

A - PRINCIPE - POSITION DU PROBLEME -

Rappelons le principe de la méthode expérimentale. Le réacteur contenant de l'hydrogène, ou un mélange hydrogène-hélium et de la vapeur de mercure est irradié par la raie de résonance $2537 \text{ \AA}$. Les atomes de mercure excités 6^3P_1 retombent au niveau fondamental 6^1S_0 , en produisant la dissociation des molécules d'hydrogène par chocs de deuxième espèce. Les atomes ainsi engendrés se recombinaient et libèrent finalement l'énergie de recombinaison sous forme de chaleur. En régime stationnaire, le gaz reçoit ainsi un certain débit de chaleur qu'il cède à la paroi, maintenue à une température constante et prise comme origine des températures ϑ dans le gaz. Une distribution stationnaire s'établit, que nous pouvons traduire par une température de mélange ϑ_m^0 et le micromanomètre indique une déviation permanente, par suite de l'échauffement du réacteur à volume constant. A l'instant initial $t = 0$, l'irradiation est brusquement supprimée, et nous enregistrons la courbe de refroidissement, c'est-à-dire la courbe d'évolution et de retour à zéro de la température de mélange ϑ_m . Le problème consiste à relier la courbe de refroidissement à la vitesse instantanée d'apparition de la chaleur, puis à en déduire une description cinétique de la recombinaison.

B - NOTION DE CONCENTRATION ENERGETIQUE -

Soit dq/dt le débit moyen instantané de chaleur par unité de volume au sein du gaz. Définissons la vitesse d'apparition de la chaleur, ou *vitesse thermocinétique*, par :

$$V = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dq}{dt} \quad (\text{III-1})$$

Q est une chaleur de réaction caractéristique. Par définition, nous appelons *concentration énergétique* la grandeur n telle que :

$$V = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dq}{dt} = - \frac{dn}{dt} \quad (\text{III-2})$$

C'est la concentration d'un produit fictif endoénergétique dont la disparition exothermique libère Q calories par mole. Si Q est la chaleur de recombinaison de l'hydrogène, rapportée à un atome-gramme, n est homogène à une concentration en hydrogène atomique.

Nous raisonnerons dorénavant sur des concentrations moyennes volumiques, exprimées en moles ou atomes-gramme par centimètre cube. L'intérêt de la notion de concentration énergétique est de permettre une description cinétique de la réaction, sans rien préjuger de son mécanisme. La définition (III-2) est purement expérimentale ; si le mécanisme d'apparition de la chaleur n'est pas simple, n ne représente en général pas la concentration d'un produit réel.

C - ANALYSE THERMOCINETIQUE. RESULTATS ESSENTIELS -

Nous avons étudié ce problème par ailleurs [95] et nous nous bornerons à rappeler les résultats essentiels de ce premier travail. Enoncée initialement par HORIBA [40], la méthode d'analyse thermocinétique permet de déduire la vitesse d'apparition de la chaleur, de la vitesse de refroidissement du mélange réactionnel, les caractéristiques du refroidissement pur étant connues ou calculées. Nous appelons refroidissement pur l'évolution que suivrait la température dans le réacteur si la production de chaleur cessait brusquement à l'instant initial. Dans le cas présent, le refroidissement pur doit être calculé, car il n'existe pas de moyen expérimental simple pour engendrer de la chaleur au sein de l'hydrogène et faire cesser instantanément cette production de chaleur. On démontre alors les résultats suivants, valables pour des phénomènes possédant la symétrie de révolution dans un réacteur cylindrique infiniment long :

1/ Dans le domaine de pressions étudié (30 à 300 torrs), si l'axe du réacteur est horizontal, et que la température de mélange ne dépasse pas quelques degrés, le transfert de chaleur a lieu par conduction pure. Le gaz au contact de la paroi est à la température de celle-ci ($\vartheta = 0$) : il n'y a pas de "saut" de température à la paroi.

2/ En régime stationnaire, la vitesse thermocinétique V est proportionnelle à la température de mélange ϑ_m :

$$V_0 = \frac{K \lambda}{Q r_0^2} \vartheta_m \quad (\text{III-3})$$

Si la production de chaleur est uniforme, $K = 8$, si elle est localisée au voisinage de la paroi, $K = 2 r_0 / l$, r_0 étant le rayon du réacteur et l l'épaisseur équivalente de la couche où apparaît la chaleur (voir [95]). λ est la conductibilité thermique du gaz.

3/ En régime transitoire, et en première approximation, le "refroidissement pur", assez loin de l'instant initial, est exponentiel, et la température proportionnelle à e^{-t/τ_1} . La constante de temps est :

$$\tau_1 = \frac{r_0^2 \rho C}{\gamma_1^2 \lambda} \quad (\text{III-4})$$

ρ est la concentration molaire du gaz, C sa chaleur spécifique molaire dans les conditions de l'expérience et $\gamma_1 = 2,41$ est le premier zéro de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro. τ_1 est indépendant de la distribution initiale qui n'intervient que pour déterminer les termes correctifs figurant dans l'expression rigoureuse du refroidissement.

4/ En toute rigueur, la connaissance de la vitesse moyenne V nécessite

deux mesures indépendantes : la température ϑ_m et la densité de flux de chaleur J à la paroi, en fonction du temps.

5/ Il existe des méthodes approchées permettant de déduire V de la seule connaissance de ϑ_m . Dans le cas général, on a l'équation rigoureuse :

$$\frac{QV}{\rho C} = \frac{d \vartheta_m}{dt} + \frac{\vartheta_m}{\tau_1} + \psi(t) \quad (\text{III-5})$$

$\psi(t)$ est une fonction de correction dépendant de la distribution initiale. Mais il est plus commode d'intégrer l'équation (III-5) où figure la dérivée $d\vartheta_m/dt$ qu'on ne peut évaluer d'une manière précise à partir d'une courbe expérimentale $\vartheta_m = \vartheta_m(t)$. Introduisons la concentration énergétique, et remplaçons $\psi(t)$ par une valeur approchée, nous obtenons, après intégration (voir [95]) :

$$\frac{Q}{\rho C \vartheta_m^0} (n_0 - n) = \frac{1}{\tau_1} \int_0^t \frac{\vartheta_m}{\vartheta_m^0} dt - \left(1 - \frac{\vartheta_m}{\vartheta_m^0}\right) + \frac{\tau_2}{\vartheta_m^0} (1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (\text{III-6})$$

Le terme correctif approché fait intervenir la constante de temps :

$$\tau_2 = \frac{r_0^2 \rho C}{\gamma_2^2 \lambda} \quad (\text{III-7})$$

où $\gamma_2 = 5,52$ est le deuxième zéro de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro. Dans la plupart des applications courantes, le terme correctif est d'une précision suffisante. Il fait intervenir un coefficient d dépendant de la distribution initiale :

$$d = \frac{(K - \gamma_1^2) \lambda \vartheta_m^0}{r_0^2 \rho C} \quad (\text{III-8})$$

où K a été défini dans (III-3).

Pour un échauffement localisé à la paroi, $K > 8$, la distribution initiale de température est "plus plate" et la correction d'écart au refroidissement exponentiel plus importante que dans le cas d'une production de chaleur uniforme. Toutefois, il est impossible de préjuger de la valeur de K tant qu'on ne connaît pas le mécanisme exact d'apparition de la chaleur. Nous nous en sommes tenu à $K = 8$, le choix du terme correctif se répercutant assez peu sur les résultats, compte tenu de la précision des mesures.

D - TRAITEMENT DES COURBES EXPERIMENTALES. LE PROGRAMME CIRHYDA -

Les courbes de refroidissement, photographiées sur l'écran de l'oscilloscope, sont projetées à grande échelle. Après ajustage de l'asymptote, on relève les ordonnées des traces de marquage, espacées de $\Delta t = 10$ ms, ainsi que le "décalage initial" $\partial t \leq \Delta t$ qui sépare le début du phénomène de la première trace de marquage. Un tel procédé permet de "digitaliser" les données expérimentales, il est donc bien adapté au traitement automatique sur ordinateur électronique, où chaque "point" est traité séparément. On obtient ainsi un tableau du refroidissement $\vartheta_m/\vartheta_m^0$ en fonction de k tel que $t = \partial t + k \Delta t$. L'équation (III-6) nous permet d'en déduire $n_0 - n$. En raison du volume des calculs et du grand nombre d'expériences, nous avons eu recours, pour le

traitement numérique de (III-6), à l'ordinateur IBM 650 du Centre de Calcul Automatique de l'Université de Nancy. Le programme, que nous avons baptisé CIRHYDA (Cinétique de recombinaison de l'hydrogène atomique), comprend notamment le calcul de l'intégrale numérique de l'équation (III-6) par la méthode des trapèzes. Il fournit, en fonction de k , la suite des valeurs de $n_0 - n$ et la suite des valeurs de $t/(n_0 - n)$ qui permettra de déterminer n_0 . Le dépouillement d'une expérience, qui demande plusieurs heures avec une bonne machine de bureau, dure environ une minute.

E - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION ENERGETIQUE INITIALE n_0 -

Le programme CIRHYDA fournit $n_0 - n$ en fonction du temps. Pour connaître la concentration énergétique n , il est donc nécessaire d'estimer n_0 . Nous avons pour cela utilisé concurremment plusieurs méthodes et décrirons la plus commode : Portons la quantité $t/(n_0 - n)$ en fonction de t . Quelle que soit la loi d'évolution de n , puisque $n \rightarrow 0$ lorsque $t \rightarrow \infty$, la courbe obtenue tend à se confondre avec une droite de pente $1/n_0$ pour les fortes valeurs de t . Dans le cas d'une loi du second ordre, la courbe est d'ailleurs rigoureusement une droite : soit

$$V = - \frac{dn}{dt} = K n^2 \quad (\text{III-9})$$

L'intégration fournit immédiatement :

$$1/n = 1/n_0 + kt \quad (\text{III-10})$$

et

$$t/(n_0 - n) = t/n_0 + 1/K n_0^2 \quad (\text{III-11})$$

La pente de cette droite est $1/n_0$, son ordonnée à l'origine permet de déterminer K . Pour une loi de décroissance de n intermédiaire entre le second et le premier ordre, la courbe $t/(n_0 - n)$ en fonction de t se termine par une partie rectiligne très nette qui correspond aux valeurs de $n \ll n_0$. La droite limite est facile à tracer, car la fin du phénomène est "étalée" par la représentation hyperbolique. La pente fournit immédiatement n_0 .

F - CHOIX DES VALEURS NUMERIQUES DES DONNEES FIXES -

L'application numérique de l'équation (III-6) fait intervenir un certain nombre de constantes pour lesquelles nous avons adopté les valeurs suivantes :

1/ Conductibilités thermiques, dans l'intervalle 20 à 30°C.

$$\text{Hydrogène pur} = \lambda_{H_2} = 42 \times 10^{-5} \text{ CGS} \quad (\text{III-12})$$

$$\text{Hélium pur} = \lambda_{He} = 36,5 \times 10^{-5} \text{ CGS} \quad (\text{III-13})$$

La courbe de conductibilité thermique des mélanges hydrogène-hélium est monotone et assez plate au voisinage de l'hélium pur [3]. Nous avons donc affecté les mélanges que nous avons étudiés, dont la teneur en hydrogène ne dépasse pas 10%, de la conductibilité (III-13) de l'hélium pur.

2/ Chaleurs spécifiques.

En raison de l'existence d'un volume mort de 7%, toutes les parties du réacteur ne sont pas soumises à l'irradiation et à la réaction exothermique. Soient V_2 et V_1 le volume mort et le volume actif. En supposant le gaz parfait, on peut montrer que, dans l'hypothèse d'une transformation isotherme, la chaleur spécifique apparente est comprise entre C_v et C_p et s'écrit :

$$C = C_v + R \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (\text{III-14})$$

Dans notre cas, la correction de volume mort vaut :
 $0,07 R = 0,14 \text{ cal/mole} \times d^\circ$.

Adoptons pour l'hydrogène :

$$C_v = 4,89 \text{ cal/mole} \times d^\circ \quad (\text{III-15})$$

et pour l'hélium :

$$C_v = 2,99 \text{ cal/mole} \times d^\circ \quad (\text{III-16})$$

il vient :

$$C_{H_2} = 5,03 \text{ cal/mole} \times d^\circ \quad (\text{III-17})$$

et :

$$C_{He} = 3,13 \text{ cal/mole} \times d^\circ \quad (\text{III-18})$$

Pour les mélanges hydrogène-hélium, nous admettons une loi de composition linéaire des chaleurs spécifiques en fonction de la composition. Soit ζ le titre molaire en hydrogène :

$$C_v = 4,89 \zeta + 2,99 (1 - \zeta) = 2,99 + 1,90 \zeta$$

et :

$$C = C_v + 0,14 = 3,13 + 1,90 \zeta \quad (\text{III-19})$$

Pour des mélanges à 1%, 4% et 10% que nous avons étudiés, on obtient respectivement 3,15 ; 3,21 et 3,32 cal/mole $\times d^\circ$.

3/ Chaleur de réaction.

La chaleur de réaction Q est égale à l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène, rapportée à un atome, au voisinage de $25^\circ C$. L'influence du volume mort et la distinction entre réaction à volume ou à pression constante ont moins d'importance ici que dans le choix des chaleurs spécifiques : en effet, l'accroissement d'enthalpie standard (pression constante) et l'accroissement d'énergie interne standard (volume constant) ne diffèrent que de quelques centaines de calories, c'est-à-dire d'environ 1%. Nous avons donc adopté :

$$Q = 52 \text{ Kcal/atome-gramme} \quad (\text{III-20})$$

Remarquons que cette valeur n'est applicable qu'au régime transitoire. En régime stationnaire, le gaz reçoit 56 Kcal/atome-gramme, correspondant à l'énergie totale de désexcitation du mercure 6^3P_1 .

Notre méthode de mesure se situe à la limite des possibilités expérimentales et sa précision n'est pas meilleure que 5% environ. Il est donc inutile de chercher à améliorer la précision des données ci-dessus. Dans un travail plus approfondi, il y aurait lieu de revenir d'une manière plus critique sur le choix de ces valeurs numériques.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

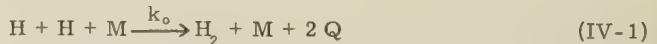
A - MODE DE REPRESENTATION DES RESULTATS -

Nous avons vu, au chapitre précédent, comment l'analyse thermocinétique permet d'évaluer la concentration énergétique n en fonction du temps au cours de la recombinaison. Il convient maintenant d'adopter un mode de représentation graphique commode pour représenter les résultats du régime transitoire. Pour cela, nous pouvons nous guider sur la nature des phénomènes que nous cherchons à mettre en évidence.

Dans l'hypothèse classique d'une recombinaison triparticulaire $H - H - M$, accompagnée de la libération immédiate sous forme de chaleur de l'énergie de recombinaison, la concentration énergétique n représente la concentration vraie en atomes d'hydrogène et la réaction est du second ordre par rapport à n . Par contre si, comme nous le pensons, une fraction de l'énergie de recombinaison reste présente sur les niveaux de vibration de la molécule formée, et si cette molécule se désactive ensuite à la paroi, la décroissance de n est marquée par un certain caractère de "premier ordre". La représentation choisie doit donc nous permettre de distinguer clairement le premier du deuxième ordre, tout en se traduisant si possible par une droite dans l'un des deux cas. Le diagramme (P, Q) remplit ces conditions. Il consiste à porter en ordonnée la concentration énergétique relative $P = n/n_0$ qui traduit l'avancement de la recombinaison, et en abscisse le produit $Q = t.n/n_0 = t P$.

1/ Cas du second ordre.

Soit le mécanisme classique :



Posons $[M] = \rho$, $[H]$ s'identifie avec n :

$$-\frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = k_0 \rho n^2 \quad (IV-2)$$

On obtient la loi de décroissance de n :

$$n = \frac{n_0}{1 + 2 k_0 \rho n_0 t} \quad (IV-3)$$

et, dans la représentation (P, Q) :

$$P = 1 - (2 k_0 \rho n_0) Q \quad (\text{IV-4})$$

Cette équation représente un faisceau de droites passant par le point (1,0), coupant l'axe des Q en un point d'abscisse $Q_0 = 2 k_0 \rho n_0$, et d'autant plus proches de la verticale que la concentration initiale et la pression totale sont plus faibles (Fig.4).

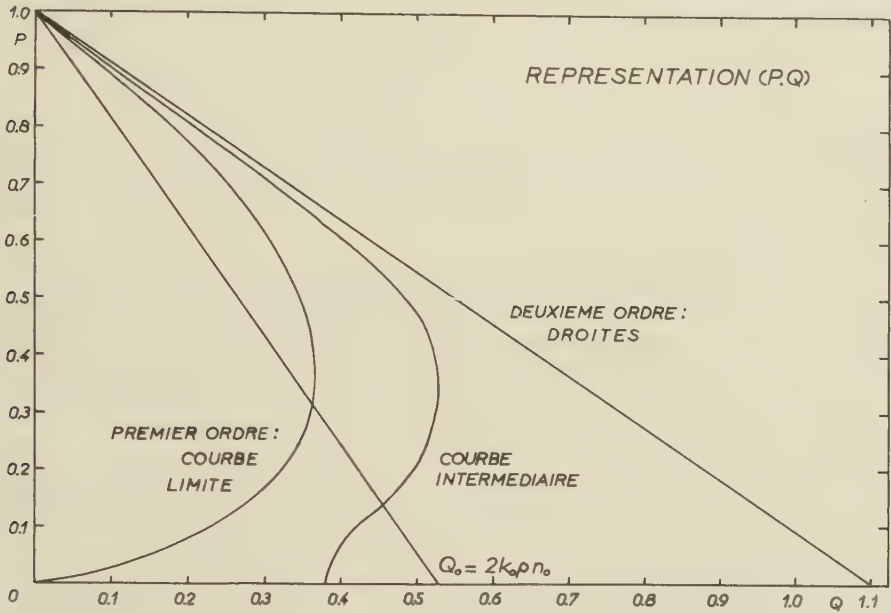


Fig. 4

2/ Cas du premier ordre.

Si n décroît suivant une loi du premier ordre de constante de temps t_1 :

$$n = n_0 e^{-t/t_1} \quad (\text{IV-5})$$

On peut définir un temps réduit $t' = t/t_1$ et la courbe (P,Q) est représentée en coordonnées réduites par le système :

$$\begin{cases} P = e^{-t'} \\ Q' = t' e^{-t'} \end{cases} \quad (\text{IV-6})$$

Cette courbe interviendra fréquemment dans la suite de notre exposé sous le nom de "courbe limite". Nous l'avons représentée sur la figure 4. On constate que Q' passe par un maximum ($P = Q' = 1/e = 0,368$ pour $t' = 1$), puis le point représentatif du système se rapproche de l'origine qu'il atteint tangentielllement à l'axe des Q' au bout d'un temps infini.

3/ Cas d'un ordre intermédiaire.

Si la réaction est d'ordre intermédiaire entre 1 et 2, ou si elle ne présente pas d'ordre, n pouvant cependant s'exprimer en fonction de concentrations qui décroissent simultanément aux ordres 1 et 2, la courbe (P,Q)

est d'allure intermédiaire entre la droite et la courbe limite (Fig.4). Nous étudierons un tel comportement au chapitre VII.

La représentation (P, Q) jouit de quelques propriétés intéressantes. Par exemple, les points représentatifs de systèmes, en cours d'évolution à des temps égaux, sont alignés sur des droites passant par l'origine. D'autre part, il est facile de montrer que l'abscisse Q_0 du point où la tangente à l'origine coupe l'axe des Q (sous-tangente à l'origine) s'exprime par :

$$Q_0 = n_0 / V_0 \quad (IV-7)$$

Cette remarque sera utile dans l'étude du régime stationnaire.

B - CAUSES D'INCERTITUDE DANS LA METHODE D'ANALYSE THERMO-CINETIQUE -

Avant de rapporter nos résultats expérimentaux, il est nécessaire de citer les principales causes d'incertitude qui expliquent leur dispersion. Certaines d'entr'elles tiennent à la méthode micromanométrique, qui fonctionne à la limite des possibilités expérimentales (détection de 10^{-3} torr dans 100 torrs, soit une sensibilité relative de 10^5), d'autres tiennent aux procédés de dépouillement. Citons les principales causes d'incertitude, sans pouvoir en discuter longuement dans le cadre de cet exposé :

- 1 - Infidélité et manque de linéarité dans la réponse du micromanomètre.
- 2 - Vibrations de la cuiller pendant l'enregistrement.
- 3 - Mauvaise définition de l'instant initial (temps d'extinction de la lampe, réponse du micromanomètre).
- 4 - Influence de la convection. Choix du domaine de pressions. Notre méthode n'est applicable qu'à un réacteur d'axe horizontal, en dessous de 300 torrs, si l'on veut éviter les phénomènes de convection. Il n'est pas impossible néanmoins que ces phénomènes perturbent quelque peu les expériences où ξ_m^0 est élevé. Nous avons constaté que les résultats obtenus avec un réacteur vertical sont inutilisables. La limite inférieure de 30 torrs est imposée par d'autres raisons : en dessous de cette pression, la déviation du micromanomètre devient très faible, pour une température de mélange donnée, et la durée du refroidissement diminue et se rapproche de la limite de 10 ms.

- 6 - Influence du refroidissement de la paroi.

La chute de température dans la paroi épaisse peut représenter quelques pour cent de la chute totale dans le gaz, qui se refroidit cependant plus rapidement qu'elle dans le domaine de pressions étudié [95]. L'extrême fin des courbes est donc inutilisable.

- 7 - Manque de finesse du spot de l'oscilloscope.

8 - Difficulté du choix de l'asymptote de la courbe de refroidissement : nous admettons que l'asymptote est matérialisée par la trace du spot à la fin du transit suivant le transit d'inscription de la courbe (environ 1 seconde après le début du refroidissement).

Les trois dernières causes d'incertitude que nous examinerons concernent la détermination de n_0 , l'estimation du décalage initial ∂t et le choix de la constante de temps principale τ_1 de l'équation (III-6). Nous avons particularisé leur influence sur les courbes (P,Q) en reprenant le dépouillement de l'expérience n° 569 après avoir modifié systématiquement les données ci-dessus dans les limites et même au-delà des incertitudes possibles. La figure 17 représente les courbes (P,Q) qui en résultent. Les données non modifiées sont les suivantes : $n_0 = 982 \times 10^{-12}$, $\tau_1 = 16,6$ ms, $\partial t = 2$ ms.

9 - Incrtitude dans la détermination de n_0 .

La courbe obtenue avec 1 000 au lieu de 982×10^{-12} ne s'écarte que très peu de la courbe initiale. Nous avons arrêté le dépouillement avant l'extrême fin des courbes de refroidissement. On montre dans ces conditions que les valeurs de n obtenues sont en léger excès, ce qui conduit à des courbes (P,Q) un peu trop "à droite".

10 - Incrtitude sur l'estimation du décalage initial ∂t .

Passant de $\partial t = 2$ ms à $\partial t = 10$ ms, on observe un écart par défaut maximal de 11 % sur Q. L'erreur de 8 ms ci-dessus représente un maximum.

11 - Choix de la constante principale de refroidissement τ_1 .

La constante de refroidissement pur τ_1 (III-4) est entièrement calculée, dans l'hypothèse d'un transfert de chaleur par conduction pure, sans discontinuité de température à la paroi : c'est une objection sérieuse qu'on peut faire à la méthode. Afin de montrer que le choix de τ_1 n'est pas critique vis à vis de l'allure générale des courbes (P,Q), reprenons le dépouillement de l'expérience 569, qui correspond à $\tau_1 = 16,6$ ms, avec successivement $\tau_1 = 12$ ms et $\tau_1 = 21$ ms. La figure 17 montre que les courbes (P,Q) modifiées sont assez proches de la courbe initiale, et présentent la même forme. Les modifications relatives de τ_1 ci-dessus valent respectivement - 28 % et + 26 %. Elles n'entraînent pas sur Q d'écarts supérieurs à + 9 % et - 13 %. Par contre, les valeurs de n_0 qui en résultent sont fortement affectées : Il est donc préférable d'exploiter les diagrammes (P,Q), doués d'une relative stabilité, plutôt que des quantités faisant explicitement intervenir n_0 .

Ces multiples causes de dispersion imposent le traitement statistique d'un grand nombre d'expériences, au moyen d'un ordinateur électronique, afin de dégager une interprétation cohérente des résultats.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous rapportons ci-dessous les résultats de 102 expériences effectuées dans diverses conditions de pression, de composition, de teneur en mercure et d'irradiation :

Série 465-499 : hydrogène pur sous pressions moyennes et élevées.

501-519 : hydrogène pur sous faibles pressions.

534-584 : mélanges hydrogène hélium à 1 %, 4 %, et 10 % d'hydrogène - Faibles pressions totales.

584-600 : hydrogène pur dans les mêmes conditions que les séries hydrogène-hélium.

Le tableau des résultats comprend les colonnes suivantes : (1) numéro de l'expérience ; (2) pression p de remplissage en torrs ; (3) intensité i en mA du courant dans la lampe ; (4) tension de vapeur du mercure (0 = basse, correspondant à 0° ; M = moyenne ; A = correspondant à la température ambiante) ; (5) pourcentage d'hydrogène dans le mélange ; (6) et (7) températures au moment du remplissage (t_1) et de l'expérience (t_2) ; (8) température de mélange stationnaire ϑ_m° ; (9) concentration molaire totale ρ ; (10) concentration énergétique initiale n_0 ; (11) Q_0 déduit du diagramme (P, Q). En fait, les portions de courbes initiales étant sensiblement rectilignes, Q_0 est déterminé par $Q_0 = 5 Q_{800}$; (12) vitesse thermocinétique initiale V_0 ; (13) $1/\sqrt{P V_0}$; (14) à (20) abscisses Q en millisecondes, des points d'ordonnées rondes, interpolés entre les points expérimentaux. Notations : Q_{800} est l'abscisse du point d'ordonnée $P = 0,800$, etc.

Nous ne pouvons songer à tracer sur un graphique les 102 courbes (P, Q). La figure 5 représente les plus caractéristiques d'entr'elles.

Tableau des résultats expérimentaux

N°	P torrs	i mA	P Hg	% H ₂	t ₁ °C	t ₂ °C	θ_m°	$\rho \times 10^8$	n _b $\times 10^{12}$	Q _o $\times 10^3$	$V_o = \frac{n_o}{Q_o} \times 10^{10}$	$\frac{1}{\sqrt{\rho V_o}} \times 10^{-4}$	Q ₈₀₀	Q ₆₀₀	Q ₅₀₀	Q ₄₀₀	Q ₃₀₀	Q ₂₀₀	Q ₁₅₀
$\times 10^3 = \text{ms}$																			
465	117	100	M	100	26,1	25,8	1,80	627	1290	27,5	496	179	5,5	11,3	13,1	14,2	16,1	16,2	16,3
466	117	80	M	100	26,1	25,8	1,47	627	935	27,0	346	215	5,4	10,6	12,2	13,3	14,8	15,3	15,5
467	117	60	M	100	26,1	25,9	1,16	627	820	30,0	273	242	6,0	12,2	14,9	17,4	19,1	21,9	23,5
468	117	40	M	100	26,1	26,1	0,78	627	520	32,5	160	316	6,5	12,7	15,1	18,0	20,6	25,5	26,3
469	103	80	M	100	25,6	26,3	1,92	551	1380	24,5	563	180	4,9	10,6	13,0	13,6	15,2	15,2	15,0
470	103	60	M	100	25,6	26,3	1,57	551	1410	25,5	553	181	5,1	8,6	11,4	14,5	17,2	19,8	21,3
471	103	48	M	100	25,6	26,3	1,34	551	980	36,5	268	260	7,3	14,3	16,9	19,8	23,0	28,3	28,6
472	103	60	M	100	25,6	26,3	1,55	551	1340	31,5	425	207	6,3	13,7	16,5	19,9	25,0	32,0	32,0
473	162	100	0	100	26,2	26,5	0,16	866	126	23,5	54	464	4,7	10,6	14,2	15,5	17,5	18,4	19,4
474	162	120	0	100	26,2	26,5	0,18	866	198	34,5	57	449	6,9	-	-	-	-	-	-
475	157	100	M	100	27,8	27,4	0,54	838	390	26,5	147	285	5,3	11,6	13,6	16,5	17,3	17,5	18,4
476	157	70	M	100	27,8	27,4	0,43	838	285	33,5	85	375	6,7	13,0	16,0	19,3	21,6	24,2	24,8
477	157	100	M	100	27,8	27,4	0,61	838	440	26,5	166	288	5,3	11,1	13,2	14,9	16,3	17,5	18,0
478	157	68	M	100	27,8	27,4	0,46	838	300	33,0	91	382	6,6	12,0	14,0	15,4	18,0	20,3	20,8
479	163	60	A	100	27,4	27,6	1,61	870	1175	22,5	522	148	5,5	10,5	13,1	13,7	15,6	16,0	15,5
480	163	50	A	100	27,4	27,6	1,53	870	1210	24,0	504	151	4,8	10,8	13,0	14,5	17,3	20,0	24,5
481	163	50	A	100	27,4	27,6	1,53	870	1350	26,5	509	150	5,3	12,3	15,1	17,2	21,0	23,5	24,9
484	50	100	A	100	27,4	27,0	2,15	265	1510	28,0	539	265	5,6	9,5	11,2	12,2	12,3	11,9	11,9
486	50	60	A	100	27,4	27,0	1,41	265	940	23,5	400	307	4,7	9,8	11,7	12,9	13,5	13,8	15,5
488	280	120	0	100	24,8	24,9	0,24	1505	400	55,0	73	302	11,0	29,0	39,0	-	59,3	-	-
489	280	100	0	100	24,8	24,9	0,22	1505	185	36,0	51	360	7,2	14,0	17,0	18,7	21,2	24,5	21,5
490	280	60	0	100	24,8	24,9	0,14	1505	143	55,0	26	506	11,0	20,5	27,0	34,5	38,5	38,0	-
492	280	100	0	100	24,8	24,9	0,24	1505	300	47,5	63	324	9,5	19,0	23,0	29,0	36,0	41,0	39,5
494	280	100	0	100	24,8	50,1	0,33	1505	275	37,5	73	301	7,5	13,5	16,0	20,0	23,8	33,0	36,0
495	280	60	0	100	24,8	50,1	0,22	1505	220	42,5	52	359	8,5	16,0	24,0	23,0	27,0	31,0	33,0
496	280	100	0	100	24,8	24,9	0,43	1505	384	32,5	118	237	6,5	14,5	16,5	19,5	22,5	24,0	23,5
497	280	80	0	100	24,8	24,9	0,36	1505	380	55,0	69	310	11,0	20,5	31,5	39,5	53,5	51,6	-
498	280	60	0	100	24,8	24,9	0,30	1505	306	42,5	72	304	8,5	17,0	22,5	30,5	42,0	48,2	-
499	280	40	0	100	24,8	24,9	0,20	1505	188	37,5	50	359	7,5	18,5	15,0	17,0	18,0	21,5	22,5

Tableau des résultats expérimentaux (suite)

N°	P torrs	i mA	P Hg	% H ₂	t ₁ °C	t ₂ °C	θ _m °	ρ × 10 ⁸	n ₀ × 10 ¹²	Q ₀ × 10 ³	V ₀ = n ₀ /Q ₀ × 10 ¹⁰	$\frac{1}{\sqrt{\rho V_0}}$ × 10 ⁻⁴	Q ₈₀₀	Q ₆₀₀	Q ₅₀₀	Q ₄₀₀	Q ₃₀₀	Q ₂₀₀	Q ₁₅₀
													× 10 ³ = ms						
544	35	100	A	4,068	22,9	22,9	1,90	188	1500	28,5	526	318	5,7	10,9	12,9	14,5	15,6	18,1	21,0
545	35	80	A	4,068	22,9	22,9	1,58	188	1210	24,5	494	328	4,9	9,0	10,6	12,0	12,7	13,1	13,9
546	35	60	A	4,068	22,9	22,9	1,22	188	800	28,0	286	432	5,6	11,3	13,8	15,9	19,0	-	-
547	35	40	A	4,068	22,9	22,9	0,83	188	610	26,5	230	481	5,3	9,8	11,6	13,3	15,0	17,3	-
549	105	60	M	0,979	22,6	22,5	1,36	566	1100	27,0	407	208	5,4	11,3	14,0	15,6	17,9	20,5	22,2
550	105	40	M	0,979	22,6	22,6	0,97	566	700	26,0	269	256	5,2	11,3	13,5	15,0	17,1	18,9	20,7
551	105	60	M	0,979	22,6	22,6	1,47	566	1200	26,5	453	198	5,3	10,8	13,6	15,2	16,4	18,5	20,0
552	105	24	M	0,979	22,6	22,6	0,59	566	290	28,0	104	413	5,6	10,1	11,6	12,5	13,5	14,7	16,0
553	52	100	M	0,979	22,6	22,5	1,54	279	1290	27,0	478	274	5,4	9,5	11,0	12,1	12,4	12,5	12,9
556	52	80	M	0,979	22,6	22,5	1,34	279	1140	27,5	415	294	5,5	9,6	11,4	12,8	13,6	14,1	15,2
557	52	60	M	0,979	22,6	22,5	1,03	279	790	26,0	304	343	5,2	10,0	12,1	14,0	15,3	17,9	-
558	52	40	M	0,979	22,6	22,5	0,65	279	580	28,0	207	416	5,6	9,3	10,6	11,5	11,6	11,2	11,2
561	31	120	A	0,979	22,5	22,5	1,65	167	1560	34,0	459	361	6,8	11,8	14,6	16,8	19,8	-	-
562	31	100	A	0,979	22,5	22,5	1,38	167	1040	24,0	433	372	4,8	8,9	10,4	11,4	12,0	12,6	13,5
563	31	80	A	0,979	22,5	22,5	1,18	167	900	26,5	340	420	5,3	9,7	11,6	13,0	14,1	16,2	-
564	31	60	A	0,979	22,5	22,5	0,90	167	540	22,0	245	494	4,4	8,2	9,6	10,7	11,0	11,6	12,0
565	31	40	A	0,979	22,5	22,5	0,55	167	290	23,0	126	690	4,6	9,1	10,9	12,7	14,5	-	-
568	107	80	M	9,978	22,3	23,6	1,81	578	1370	27,5	498	186	5,5	12,0	14,2	16,0	18,5	20,9	22,8
569	107	60	M	9,978	22,3	23,6	1,51	578	980	25,0	392	210	5,0	9,6	11,9	13,2	14,2	13,9	13,4
570	107	40	M	9,978	22,3	23,6	1,00	578	500	25,5	196	297	5,1	9,6	11,2	12,2	12,1	11,4	11,1
571	107	20	M	9,978	22,3	23,6	0,54	578	230	33,5	69	502	6,7	11,0	12,5	14,4	14,3	14,3	14,8
572	55	100	M	9,978	22,5	23,5	2,14	300	1580	25,0	632	230	5,0	8,6	10,0	11,8	12,3	12,9	12,9
573	55	80	M	9,978	22,5	23,5	1,69	300	975	21,0	464	268	4,2	8,4	10,3	11,2	11,2	10,4	9,8
574	55	60	M	9,978	22,5	23,5	1,21	300	630	22,5	280	345	4,5	8,6	10,3	11,2	11,7	11,5	11,1
575	55	40	M	9,978	22,5	23,4	0,83	300	370	24,5	151	470	4,9	9,1	10,7	11,6	12,6	14,0	-
577	30	120	A	9,978	22,4	23,4	2,08	165	1500	27,5	545	333	5,1	10,6	12,7	14,5	16,1	18,1	-
579	30	100	A	9,978	22,4	23,4	1,84	165	1210	27,0	448	368	5,4	10,8	12,8	14,4	15,7	18,1	-

Tableau des résultats expérimentaux (suite)

N°	P torrs	i mA	P Hg	% H ₂	t ₁ °C	t ₂ °C	θ _M	ρ × 10 ⁸	n _o × 10 ¹²	Q _o × 10 ³	V _o = n _o /Q _o × 10 ¹⁰	$\frac{I}{V\rho V}$ × 10 ⁻⁴	Q ₈₀₀	Q ₉₀₀	Q ₉₅₀	Q ₉₀₀	Q ₉₀₀	Q ₂₀₀	Q ₁₅₀
													× 10 ³ = ms						
581	30	80	A	9,978	22,4	23,4	1,47	165	960	28,5	337	424	5,7	11,3	13,5	15,2	17,0	-	-
582	30	60	A	9,978	22,4	23,5	1,17	165	590	29,0	203	546	5,8	11,0	13,2	14,8	16,8	-	-
583	30	40	A	9,978	22,4	23,7	0,76	165	445	26,5	168	601	5,3	10,0	12,0	13,8	15,8	-	-
584	109	80	M	100	22,8	22,8	1,75	589	1440	28,5	505	183	5,7	12,5	14,7	16,2	17,5	20,8	24,0
586	109	60	M	100	22,8	22,8	1,41	589	935	(39,5)	237	268	(7,9)	14,5	17,5	20,4	23,3	26,7	-
587	109	40	M	100	22,8	22,8	0,94	589	650	31,0	210	285	6,2	13,3	15,8	18,8	21,7	25,0	-
588	109	20	M	100	22,8	22,9	0,46	589	190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
589	55	120	M	100	22,5	22,9	2,30	296	1720	28,0	614	235	5,6	11,7	14,2	16,4	18,6	21,6	-
590	55	100	M	100	22,5	23,0	1,93	296	1250	27,0	463	270	5,4	10,3	12,2	13,5	14,5	16,0	17,2
591	55	80	M	100	22,5	23,1	1,61	296	1075	33,5	321	325	6,7	12,8	15,0	17,0	18,9	22,0	22,5
592	55	60	M	100	22,5	23,2	1,25	296	690	28,0	246	370	5,6	10,1	11,7	13,0	14,1	16,0	17,0
593	55	40	M	100	22,5	23,3	0,80	296	480	26,5	181	432	5,3	11,0	13,0	14,2	17,7	20,0	-
594	55	20	M	100	22,5	23,4	0,44	296	290	42,0	69	700	(8,4)	13,5	16,9	19,0	22,2	-	-
597	31	120	A	100	23,3	23,3	1,88	167	1300	30,5	426	375	6,1	12,0	14,3	16,4	19,0	22,5	-
598	31	100	A	100	23,3	23,3	1,62	167	1320	28,5	463	360	5,7	11,2	14,0	16,4	18,6	23,0	-
599	31	80	A	100	23,3	23,2	1,31	167	1110	30,5	364	406	6,1	12,5	16,5	19,2	21,7	-	-
600	31	60	A	100	23,3	23,1	0,99	167	620	31,5	197	551	6,3	11,8	13,9	16,0	18,6	-	-

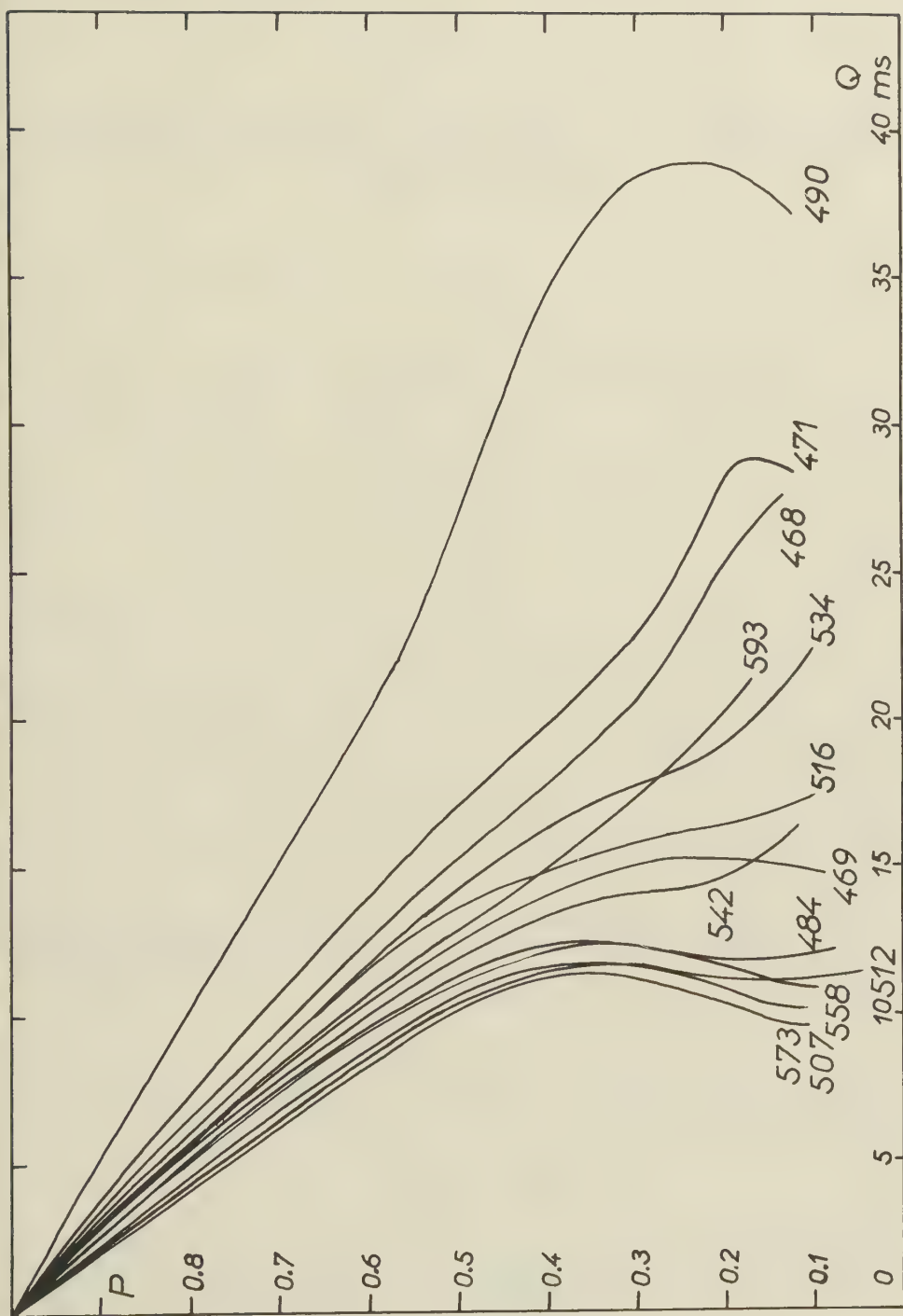


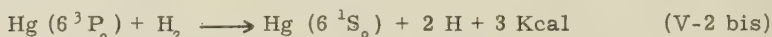
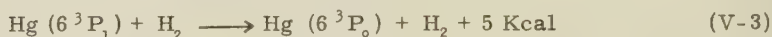
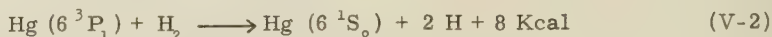
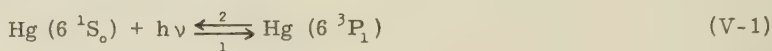
Fig. 5

CHAPITRE V

INSUFFISANCE D'UN MÉCANISME PUREMENT HOMOGÈNE DE TYPE CLASSIQUE

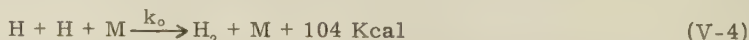
A - LE MECANISME HOMOGENE CLASSIQUE -

Le mécanisme de dissociation photosensibilisée le plus couramment admis est le suivant :



La durée de vie moyenne des atomes 6^3P_1 est de l'ordre de 10^{-7} seconde, de sorte que la fluorescence (V-1, sens 2) est complètement éteinte dès que la pression d'hydrogène est supérieure à une fraction de torr [52] [70]. Le mécanisme de l'excitation et de la dissociation ne nous intéresse d'ailleurs qu'indirectement : c'est seulement pour nous un moyen de produire de l'hydrogène atomique dont nous étudions ensuite le comportement. Nous ne discuterons donc pas du mécanisme encore controversé de la dissociation, qui peut être directe (V-2) ou indirecte (V-3) (V-2 bis) [17] [94] [11] [10]. En se bornant au schéma ci-dessus, le rendement quantique est égal à l'unité.

Plaçons nous dans l'hypothèse d'une recombinaison purement homogène : aux faibles concentrations atomiques que permet d'atteindre la méthode photochimique, il y a lieu d'envisager seulement les chocs triples entre deux atomes et une molécule H_2 ou un atome He suivant le cas :



En admettant la libération immédiate de la chaleur de recombinaison, nous avons vu au chapitre précédent que $[\text{H}] = n$, et que la vitesse s'écrit :

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dn}{dt} = k_0 \rho n^2 \quad (\text{IV-2})$$

ce qui conduit à :

$$n = \frac{n_0}{1 + 2 k_0 \rho n_0 t} \quad (\text{IV-3})$$

En régime stationnaire, on a :

$$\frac{V_o}{2} = v_o = I_a = k_o \rho n_o^2 \quad (V-5)$$

I_a représente l'intensité absorbée, qui dépend de l'intensité incidente et de la concentration en mercure. Si l'absorption suit la loi de Beer-Lambert, dans une cuve plane, on peut écrire, à la profondeur x_o :

$$I_a = I_o (1 - e^{-K[Hg]x_o}) \quad (V-6)$$

Soit, aux faibles concentrations de mercure :

$$I_a \approx I_o K [Hg] x_o \quad (V-7)$$

Aux fortes concentrations, et assez loin de la paroi :

$$I_a \approx I_o \quad (V-8)$$

Toute la puissance incidente est absorbée. Dans le cas d'un réacteur cylindrique de rayon r_o donné, nous pouvons seulement affirmer que :

$$I_a = I_o f [Hg] \quad (V-9)$$

où f est une fonction croissante de la concentration qui tend vers l'unité lorsque $[Hg]$ est très élevée. Nous avons donc le moyen de modifier qualitativement I_a en agissant sur $[Hg]$. Par contre, nous avons démontré que I_o est proportionnelle à i , intensité du courant dans la lampe. Il en est donc de même pour I_a .

On déduit des relations (V-5) :

$$n_o = \sqrt{I_a / k_o \rho} \quad (V-10)$$

Et en rapprochant (IV-7) de (V-5) :

$$Q_o = n_o / V_o = (1 / \sqrt{2 k_o}) \cdot (1 / \sqrt{\rho V_o}) \quad (V-11)$$

Avant de confronter ces expressions avec nos résultats, il est bon de dire quelques mots de la constante k_o .

B - LA CONSTANTE DE RECOMBINAISON EN TRIPLE CHOC H - H - M -

Remarquons que la plupart des auteurs écrivent l'équation (IV-2) :

$$- \frac{d[H]}{dt} = k'_o [H]^2 [M] \quad (V-12)$$

bien que l'écriture (IV-2) soit plus correcte puisque deux atomes d'hydrogène disparaissent lorsque l'avancement de (V-4) s'accroît d'une unité. Les valeurs rapportées dans la littérature sont donc celles de $k'_o = 2 k_o$. On peut distinguer, exprimées en $(\text{moles/cm}^3)^{-2} \text{sec}^{-1}$, pour $M = H_2$:

1/ Les valeurs classiques de la littérature :

1931	STEINER et WICKE [91]	$k'_0 = 1 \times 10^{16}$
1934	SMALLWOOD [86]	$k'_0 = 3 \times 10^{15}$
1935	SENFTELEBEN et HEIN [82]	$k'_0 = 2 \times 10^{15}$
1935	FARKAS et SACHSSE [27]	$k'_0 = 3 \times 10^{16}$
1935	STEINER [90]	$k'_0 = 1,1 \times 10^{16}$
1938	AMDUR [1]	$k'_0 = 0,9 \text{ à } 1,2 \times 10^{16}$

Ces résultats dispersés ont été regroupés par CARERI [12] qui propose :

$$k'_0 = 9 \pm 7 \times 10^{15}$$

2/ Des valeurs récentes, obtenues à très haute température, à partir des constantes de dissociation mesurées par la technique des tubes à ondes de choc. Les mesures n'ont pas été poursuivies en dessous de 2500°K (voir une revue par MEYERSON, cité par BAUER [7]). C'est ainsi que PATCH [65] propose, entre 2950 et 5330°K : $k'_0 = 7,5 \times 10^{18} \text{ T}^{-1}$, ce qui donne $k'_0 = 2,5 \times 10^{16}$ en extrapolant à 300°K. SUTTON [92] observe la même variation en $1/T$. Il trouve 10^{15} à 2600°K et $4,5 \times 10^{14}$ à 5700°K, ce qui conduit à $0,9 \times 10^{16}$ à 300°K. Il ne semble pas que l'on puisse actuellement distinguer entre l'efficacité de la molécule H_2 et de l'atome He comme tierce particule. A défaut d'autres renseignements, nous admettrons que k'_0 est le même dans les deux cas. Tous ces résultats sont encore bien dispersés, et il subsiste une incertitude d'une puissance de 10 sur la valeur de k'_0 . Nous adopterons le plus souvent dans ce travail : $k'_0 = 2 k_0 = 10^{16} \text{ (moles/cm}^3\text{)}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

C - CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous allons être amené à rejeter le mécanisme classique purement homogène par trois séries d'arguments :

1/ D'après (V-10), toutes choses égales d'ailleurs, n doit être proportionnel à $\sqrt{i}$. On constate qu'il n'en est rien : examinons par exemple la série des expériences 589 à 594, qui ne diffèrent que par l'intensité lumineuse. La figure 6 montre clairement, aux incertitudes près, que n_0 n'est pas proportionnel à $\sqrt{i}$, mais à i . Ce résultat est général. Il est difficile de conclure aussi nettement en ce qui concerne la dépendance en $1/\sqrt{\rho}$ par suite de la difficulté expérimentale à maintenir constante la fonction f [Hg].

2/ D'après (V-11), Q_0 doit être proportionnel à $1/\sqrt{\rho V_0}$ et les points expérimentaux doivent se placer sur une droite de pente $1/\sqrt{2} k_0$ passant par l'origine. Nous avons tracé de telles droites (Fig. 7) pour $k'_0 = 10^{15}$ et $k'_0 = 10^{16}$. On constate que le nuage des points expérimentaux n'est pas axé sur ces droites. Quel que soit ρV_0 , Q_0 est voisin d'une valeur constante de 27 ms. Nous verrons plus loin qu'une partie de la dispersion observée s'explique dans notre théorie par l'influence de ρ sur Q_0 .

3/ En régime transitoire, nous avons vu au chapitre IV que le diagramme (P, Q) représentatif d'une recombinaison du second ordre est une droite dont l'inclinaison dépend des conditions initiales. Un coup d'oeil sur la figure 5 nous montre que les courbes (P, Q) ne sont pas des droites, et que leur portion rectiligne ne dépend pas des conditions initiales comme prévu.

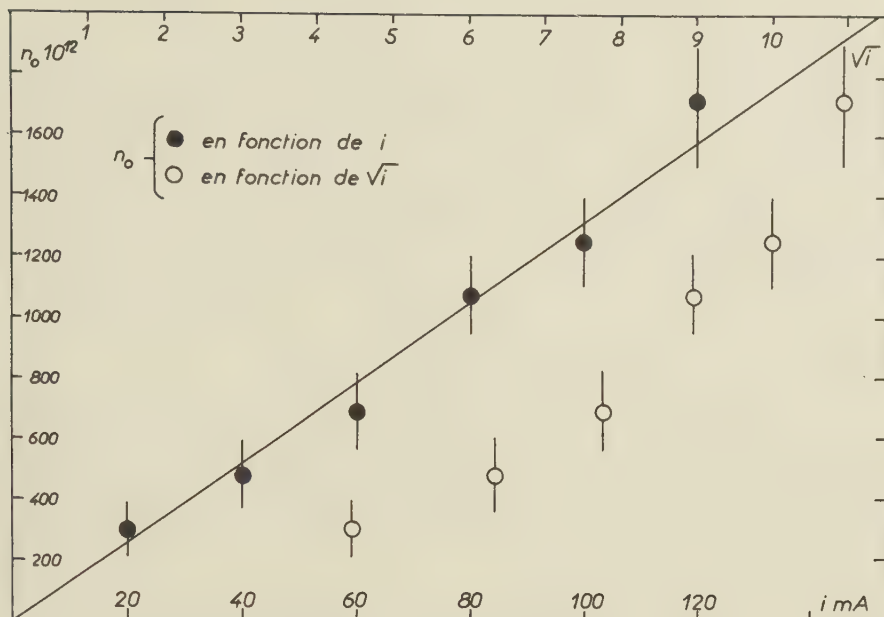


Fig. 6

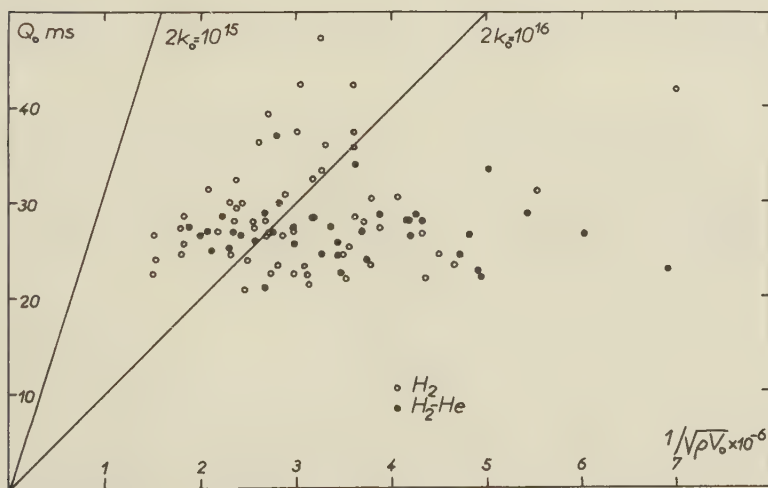


Fig. 7

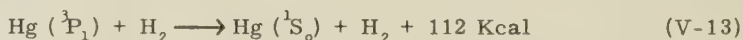
Nous devons donc rejeter le mécanisme classique de recombinaison homogène avec libération immédiate de la chaleur de réaction, qui n'est pas compatible avec nos résultats expérimentaux.

D - REMARQUES SUR LE REGIME STATIONNAIRE -

La vitesse thermocinétique V_0 est calculable par n_0/Q_0 (IV-7) et ϑ_m^0 résulte de la déviation stationnaire du micromanomètre, il est donc possible d'estimer le coefficient K de l'équation (III-3). Malgré une dispersion due vraisemblablement à la diversité des profils de température intérieurs, les valeurs se groupent en moyenne autour de $K = 6,6$. Ce coefficient est inférieur à la valeur 8 caractérisant une production de chaleur homogène, et à fortiori une production localisée à la paroi ($K > 8$). Il ne peut non plus s'expliquer par l'intervention de la convection qui conduirait à $K > 8$. On peut avancer deux interprétations différentes :

1/ Il existe une incertitude systématique sur n_0 (provenant, par exemple, du choix de τ_1) qui conduit à des valeurs trop petites.

2/ V_0 étant calculé par extrapolation au temps zéro du régime transitoire, il se peut que la vitesse initiale réelle soit plus élevée que V_0 . Il suffirait d'un apport de chaleur stationnaire supplémentaire de 16% pour passer à $K = 8$. L'écart entre l'énergie de désexcitation du mercure et l'énergie de dissociation de l'hydrogène ne peut intervenir que pour 8%. Peut-être faut-il invoquer, avec THOMAS et GWINN [94] un mécanisme thermique de désexcitation sans dissociation du type :

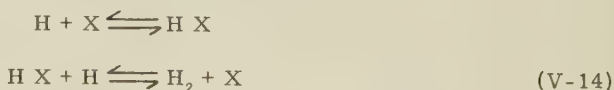


Mais les résultats de ces auteurs sont encore controversés. Nous y reviendrons plus loin.

Nous ne pouvons trancher entre ces deux explications. Quoi qu'il en soit, nous raisonnerons désormais sur les diagrammes (P, Q) du régime transitoire, dont nous avons montré la stabilité devant les incertitudes possibles.

E - ROLE EVENTUEL DU MERCURE DANS LA RECOMBINAISON -

La dépendance linéaire de n_0 en fonction de I_a et la courbure des courbes (P, Q) suggèrent un caractère de "premier ordre" à la recombinaison. On peut, par exemple, envisager un mécanisme du type :



La question se pose de savoir si X peut être le mercure et HX l'hydrure HgH . S'il en est ainsi les paramètres cinétiques de la réaction doivent dépendre de la tension de vapeur du mercure. Nous savons qu'il n'en est rien : un examen superficiel nous montre que Q_0 reste voisin de 27 ms, bien que la tension de vapeur du mercure varie dans un rapport de 1 à 10. Cependant, nous avons repris, après RIEKE [70] [71], une étude spectrographique expérimentale, qui nous a définitivement prouvé l'absence de l'hydrure de mercure, tant dans son état fondamental (bandes d'absorption) que dans un état excité (bandes d'émission), dans le domaine de pressions étudié. Nos observations sont en accord avec le mécanisme proposé par GAVIOLA et WOOD [29]. Il nous faut donc écarter la participation du mercure ou de son hydrure.

F - CONCLUSION -

Nous devons donc rejeter le mécanisme homogène pur classique. Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, deux voies seulement sont possibles :

1/ Proposer un mécanisme purement homogène ne faisant intervenir que l'hydrogène, mais différent du mécanisme classique.

2/ Proposer un mécanisme semi-hétérogène, en ne négligeant plus la recombinaison des atomes à la paroi.

C'est l'objet des chapitres suivants.

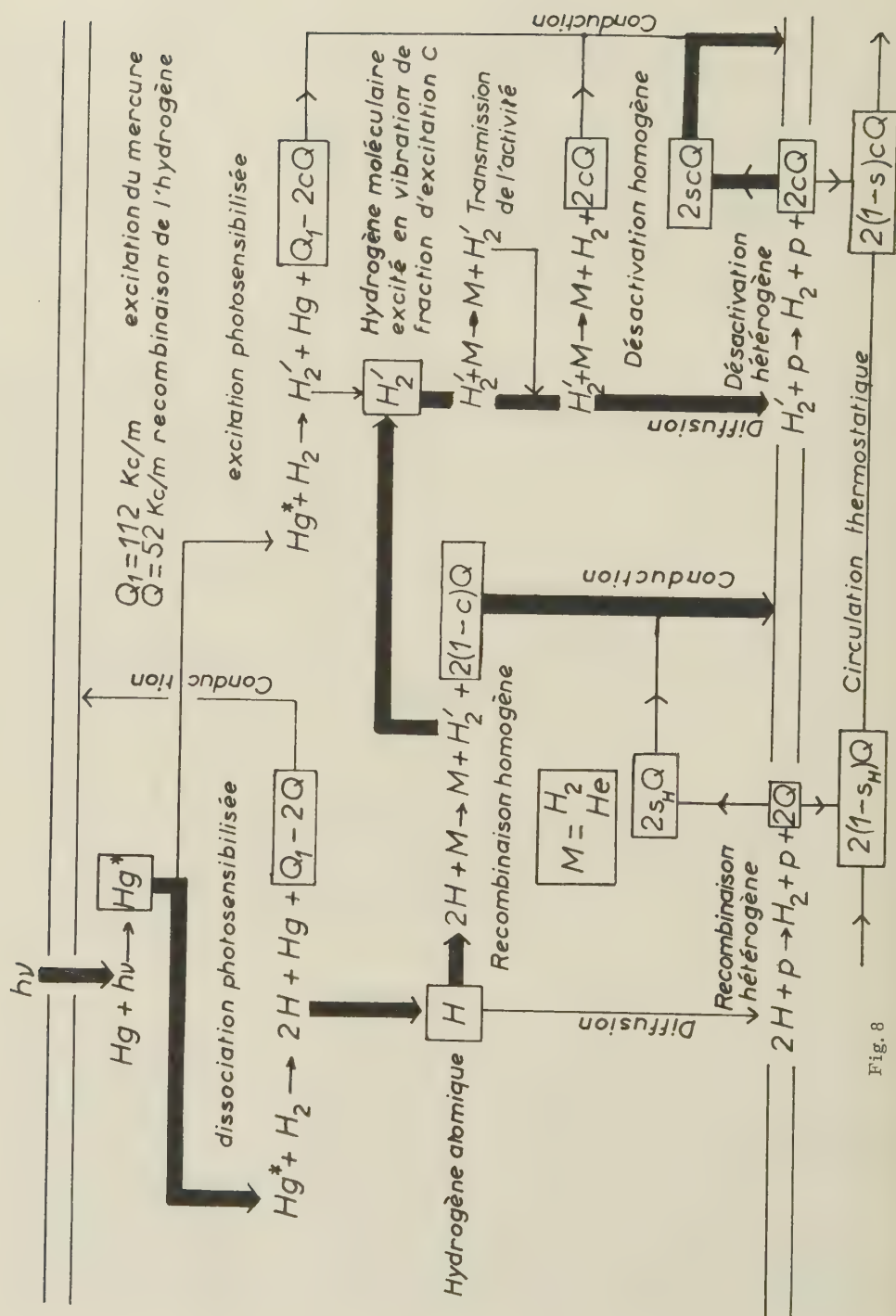


Fig. 8

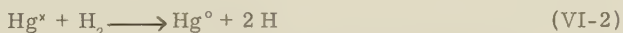
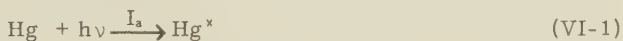
CHAPITRE VI

ÉNONCÉ D'UN MÉCANISME DE RECOMBINAISON AVEC PRODUCTION D'HYDROGÈNE MOLÉCULAIRE EXCITÉ

Dans ce chapitre et les suivants, nous allons proposer un nouveau mécanisme de recombinaison, et établir les lois cinétiques qui le représentent, notamment dans le diagramme (P, Q). Bien que leur contribution soit d'importance très inégale, nous indiquerons d'abord toutes les réactions susceptibles d'intervenir, et la mise en équation complète qui en résulte. Cependant, le traitement de l'équation la plus générale est inextricable et conduit à des résultats d'interprétation difficile. Nous procèderons donc ensuite à des hypothèses simplificatrices, pour exposer deux théories plus simples et plus faciles à confronter avec les résultats expérimentaux : nous retiendrons en particulier un mécanisme purement homogène faisant intervenir des molécules d'hydrogène excité (théorie A) et un mécanisme de type classique semi-hétérogène (théorie B).

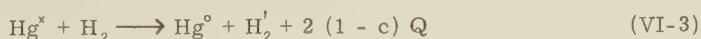
A - MECANISME COMPLET -

Le mécanisme primaire de la dissociation est celui que nous avons déjà cité :



Nous négligeons la différence de 8 Kcal. entre l'énergie d'excitation du mercure et l'énergie de dissociation de l'hydrogène. Cette hypothèse n'intervient d'ailleurs pas dans la suite puisque nous définissons le régime stationnaire par extrapolation au temps zéro du régime transitoire.

THOMAS et GWINN [94], étudiant le rendement quantique de la dissociation, le trouvent inférieur à l'unité, et invoquent une réaction de désexcitation du mercure sans dissociation. On peut donc proposer une éventuelle production *primaire* de molécules d'hydrogène activées, par transfert de l'énergie électronique sur les niveaux de vibration :

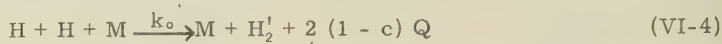


Par analogie avec le mécanisme (VI-4) ci-dessous, nous admettons que les molécules activées ne contiennent que la fraction moyenne c de l'énergie de dissociation, égale à celle des molécules issues de la recombinaison (voir ci-dessous). Cette hypothèse est vraisemblable, si l'on admet que l'excitation

moyenne traduit une redistribution de l'activité par des processus (VI-6), indépendamment du mode d'excitation initial.

2/ Réactions homogènes.

La recombinaison a lieu en triples chocs H, H, M, avec la constante k_0 du mécanisme classique. Cependant, l'énergie de recombinaison n'apparaît pas immédiatement sous forme de chaleur. Nous faisons l'hypothèse qu'une fraction c de cette énergie reste présente en moyenne sur les niveaux de vibration de l'une des particules issues du triple choc. La fraction $(1 - c)$ de l'énergie de recombinaison est libérée sous forme d'énergie de translation-rotation et rapidement transmise aux molécules non excitées :



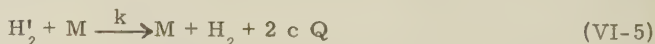
La molécule H_2' est dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, car l'énergie de tous les niveaux électroniques est supérieure à l'énergie de recombinaison. En fait, il y aurait lieu d'envisager une loi de distribution des probabilités d'apparition de tous les niveaux c , depuis $c = 0$, jusqu'à $c = 1$. Un tel traitement compliquerait la description de la recombinaison, sans ajouter d'idée fondamentalement nouvelle. De plus, il s'accompagnerait de l'introduction de paramètres supplémentaires que l'expérience serait incapable de déterminer séparément. Pour simplifier, nous pouvons schématiser le processus (VI-4) de deux manières :

a) supposer que la recombinaison donne naissance, avec la probabilité c , à une molécule excitée à son plus haut niveau de vibration, porteuse de toute l'énergie de recombinaison, et avec la probabilité $1 - c$ à deux molécules non excitées et à de la chaleur suivant le mécanisme classique.

b) supposer que la recombinaison donne *toujours* naissance à une molécule excitée porteuse en moyenne de l'énergie de vibration $2cQ$.

Les deux hypothèses conduisent aux mêmes expressions analytiques. Nous adopterons néanmoins le deuxième point de vue qui nous semble plus proche de la réalité : c traduit l'excitation moyenne des molécules issues de la recombinaison, et peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 1, tandis que la fraction d'excitation d'une molécule particulière ne peut évidemment prendre que les valeurs discrètes correspondant aux niveaux quantifiés (voir ces niveaux dans HERZBERG [35]).

Tandis que les molécules excitées se mettent rapidement en équilibre statistique de translation-rotation au cours des chocs, le transfert de l'énergie de vibration en translation est plus lent et la molécule activée peut persister après un très grand nombre de chocs. La désactivation homogène a lieu quantum par quantum. Nous pouvons néanmoins représenter la perte totale de l'activité par le processus global :



Lorsque $M = H_2$, l'excitation peut se transmettre d'une molécule à l'autre par chocs inélastiques :



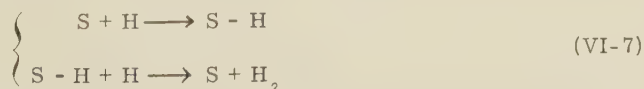
C'est un mode de diffusion de l'excitation, qui se trouve ainsi globalement conservée. Ce modèle, qui met en jeu une très faible concentration de molé-

cules hors-équilibre de vibration au sein d'un excès de molécules non excitées M jouant le rôle d'un "bain de chaleur", est précisément celui qu'ont envisagé plusieurs auteurs dans l'étude théorique de la relaxation d'un système d'oscillateurs [72].

3/ Réactions hétérogènes.

Les molécules excitées H_2^* diffusent vers la paroi où elles peuvent se désactiver avec un rendement de choc γ . Lors de la désactivation, il y a libération de l'énergie de vibration. Une certaine fraction de l'énergie libérée est absorbée par la paroi, tandis que la fraction restante se répartit sur les degrés de liberté de la molécule qui quitte la paroi. Cette molécule est encore extrêmement "chaude", mais son énergie n'est plus "protégée" sous forme de vibration. L'excès d'énergie peut se transmettre par chocs, soit à des molécules M du bain, soit en retour à la paroi, après quoi la molécule devient une particule M en équilibre avec le bain. Ainsi, en plus de la fraction primaire cédée à la paroi lors de l'accommodation initiale, une autre fraction de l'énergie de recombinaison peut être à nouveau reçue par la paroi, soit par des chocs avec des molécules encore hors-équilibre et très "chaudes", mais accommodées, soit par des chocs avec des particules M qui viennent de rencontrer des molécules "chaudes" au voisinage de la paroi et ont ainsi acquis une énergie supérieure à la moyenne du bain. Nous désignons, par s la fraction de l'énergie de recombinaison qui, *au total*, se retrouve dans le bain, et par $1 - s$ la fraction complémentaire qui est absorbée par la paroi. Nous venons de voir que $1 - s$ est formé de deux parties : une fraction cédée au cours de l'acte d'accommodation initial, et qui est très petite, étant donné la faible masse de la molécule d'hydrogène ; et une fraction cédée par des interactions ultérieures avec des molécules "chaudes" hors-équilibre. Cette seconde fraction dépend évidemment de la pression. Elle est nulle à pression nulle où le processus se réduit à l'accommodation primaire. Elle augmente ensuite avec la pression, puisque le nombre de chocs en phase gazeuse au voisinage de la paroi augmente. Ainsi, s dépend certainement de la pression. Il est grand à basse pression puisqu'il comprend toute l'énergie issue de l'accommodation. Il décroît ensuite lorsque la pression augmente, tandis que s accroît les chances d'un retour à la paroi de l'énergie d'accommodation. Nous ne pouvons préciser quantitativement ce mécanisme, faute de renseignements suffisants sur le transfert d'énergie lors de l'accommodation. Ainsi, dans le mécanisme que nous proposons, la paroi joue en quelque sorte le rôle d'un "catalyseur de désactivation". Le raisonnement ci-dessus suppose que la molécule séjourne suffisamment longtemps à la paroi pour que toute l'énergie de vibration soit transformée en un seul acte. On peut également admettre que la désactivation a lieu par quanta successifs, ainsi qu'il en est en phase homogène. Le rendement de choc γ et la fraction s sont alors des grandeurs globales moyennes qui traduisent les échanges énergétiques totaux.

Mais les atomes d'hydrogène sont également susceptibles de diffuser vers la paroi et de s'y recombinaison. Entre 120° K et 500° K, la recombinaison sur le quartz et le pyrex est du premier ordre [103], suivant un mécanisme proposé par RIDEAL [32] [103]. Soit S la surface :



Nous désignons par γ_H le rendement de choc de cette recombinaison, et

par s_n la fraction totale du flux de chaleur de recombinaison réfléchi dans le gaz, en analogie complète avec s .

Nous pouvons maintenant écrire les équations cinétiques et thermocinétiques correspondant à ce mécanisme.

B - MISE EN EQUATION -

Posons $[H_2] = x$ concentration molaire (moles/cm³) des molécules d'hydrogène excitées de fraction d'excitation moyenne c ; $[H] = y$, concentration (atomes-g/cm³) de l'hydrogène atomique libre et $[M] = \rho$, concentration des particules du "bain de chaleur".

Pour écrire le bilan des espèces excitées et atomiques, il est nécessaire d'étudier en détail leur diffusion vers la paroi et leur désactivation. Raisonnons par exemple sur x , concentration moyenne volumique. Définissons un coefficient de transfert global H de l'excitation vers la paroi par la relation :

$$J_p = H x \quad (VI-8)$$

où J_p représente la densité de flux d'excitation net à la paroi. Le flux parvenant à la paroi sur une hauteur de 1 cm est :

$$\Phi = 2 \pi r_o J_p \quad (VI-9)$$

La vitesse de perte d'excitation par unité de volume est donc :

$$\frac{\Phi}{\tau r_o^2} = \frac{2 J_p}{r_o} = \frac{2 H x}{r_o} \quad (VI-10)$$

Il est facile de voir que la quantité :

$$\tau = \frac{r_o}{2H} \quad (VI-11)$$

est homogène à un temps. C'est par définition le *temps de relaxation* de l'excitation vers la paroi. Nous avons étudié en grand détail les propriétés de ce temps dans le cas du transfert de chaleur [95]. En vertu de l'analogie classique entre diffusivité thermique et coefficient de diffusion, nous pouvons transposer immédiatement les résultats de ce travail, que nous énonçons ci-dessous :

Il existe une loi d'additivité des résistances au passage de l'excitation : en régime stationnaire :

$$\frac{1}{H_o} = \frac{r_o}{4 D} + \frac{1}{h} \quad (VI-12)$$

H_o est le coefficient de transfert global défini en (VI-8), D le coefficient de diffusion et h le coefficient de transfert à la paroi tel que :

$$J_p = h x_p \quad (VI-13)$$

x_p est la concentration vraie qui règne au contact de la paroi, de sorte que h possède un sens physique précis que n'a pas H , défini par rapport à une concentration moyenne x .

En régime transitoire, H tend rapidement vers une valeur constante H_∞ telle que :

$$\frac{1}{H_\infty} = \frac{2 r_o}{\gamma_1^2 D} + \frac{2 \varphi}{h} \quad (\text{VI-14})$$

φ est un facteur constant dépendant de la condition à la paroi (VI-13), qui est une condition de Fourier. En effet, d'après la loi de Fick :

$$J_p = - D \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_p = h x_p \quad (\text{VI-15})$$

d'où :

$$r \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_p = - \frac{h r_o}{D} x_p = - \beta x_p \quad (\text{VI-16})$$

en posant :

$$\beta = h r_o / D \quad (\text{VI-17})$$

β est un coefficient sans dimension qui caractérise, dans la condition de Fourier, l'importance relative des résistances de passage homogène et hétérogène. φ est une fonction de β comprise entre 0,5 et 0,34, ainsi que l'indique le tableau ci-dessous :

β	0	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	100,0
φ	0,5	0,495	0,478	0,461	0,400	0,38	0,35

Rapprochons (VI-11) et (VI-14), nous sommes amené à poser, en régime transitoire :

$$\tau_c = \frac{r_o^2}{\gamma_1^2 D} \quad \text{et} \quad \tau_o = \frac{r_o}{2h} \quad (\text{VI-18})$$

Le théorème d'additivité (VI-14) devient alors :

$$\tau = \tau_c + 2 \varphi \tau_o \quad (\text{VI-19})$$

Ainsi, le temps de relaxation peut être considéré comme la somme de deux termes : une constante de temps τ_c provenant de la diffusion homogène dans le gaz, et une constante τ_o traduisant la résistance de transfert à la paroi. Remarquons que D étant inversement proportionnel à la pression, τ_c est proportionnel à la pression. Numériquement, on constate que pour des coefficients de diffusion voisins de $2 \text{ cm}^2/\text{sec}$. sous 1 atm., on ne peut négliger le terme homogène τ_c qui devient franchement prépondérant au dessus de 100 torrs. Pour mémoire, signalons que le coefficient de self-diffusion de l'hydrogène à 0°C sous 1 atm. est de $D_{H_2} = 1,285 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ([39], p. 581). Nous devons donc tenir compte de l'augmentation de τ avec la pression dans nos interprétations. La constante τ_o peut se relier facilement au rendement de choc γ . En effet, la densité de flux de désactivation s'écrit :

$$J_p = \gamma \frac{\bar{v} x_p}{4} = h x_p = \frac{r_o x_p}{2 \tau_o} \quad (\text{VI-20})$$

d'où :

$$\gamma = \frac{2 r_o}{\bar{v} \tau_o} \quad (\text{VI-21})$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne des particules incidentes.

Nous avons raisonné sur la diffusion des espèces de concentration x . Les mêmes quantités peuvent évidemment se définir pour les atomes d'hydrogène. Nous les distinguerons par l'indice H : τ_{cH} , τ_{oH} , γ_H , etc.

Ecrivons maintenant les bilans de matière et d'énergie en régime transitoire. Soit v la vitesse de recombinaison triparticulaire :

$$v = k_o \rho y^2 \quad (\text{VI-22})$$

Le bilan de l'hydrogène atomique s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} + \frac{y}{\tau_H} + 2 v = 0 \quad (\text{VI-23})$$

Le terme y/τ_H représente le flux de recombinaison hétérogène et τ_H le temps de relaxation qui lui est associé.

Le bilan de l'hydrogène moléculaire s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} + \frac{x}{\tau} + k \rho x = v + v' \quad (\text{VI-24})$$

Le deuxième terme représente le flux de désactivation hétérogène et le troisième la vitesse de désactivation homogène suivant le processus (VI-5) ; au second membre, v est la vitesse de formation secondaire par recombinaison des atomes et v' la vitesse de formation primaire par le processus (VI-3). Nous admettons que v' s'annule avec $[Hg^*]$, c'est à dire immédiatement après le début du régime transitoire.

L'équation thermocinétique traduit la vitesse d'apparition de la chaleur :

$$V = - \frac{dn}{dt} = 2 k \rho c x + \frac{2 s c x}{\tau} + \frac{s_H y}{\tau_H} + 2 (1 - c) (v + v') \quad (\text{VI-25})$$

Au second membre, le premier terme provient de la désactivation homogène, le deuxième de la désactivation hétérogène (fraction s), le troisième de la recombinaison hétérogène (fraction s_H), et le quatrième de la chaleur qui apparaît directement lors de la recombinaison de lors de l'activation primaire.

Les conditions initiales sont définies par la stationnarité de toutes les concentrations, par la valeur :

$$I_o = v_o + v'_o \quad (\text{VI-26})$$

de la puissance absorbée, et par le rapport :

$$v'_o/v_o = \mu \quad (\text{VI-27})$$

des vitesses initiales de désexcitation du mercure.

Le problème le plus général consiste à intégrer simultanément le système des équations (VI-22) à (VI-25) compte tenu des conditions initiales

(VI-26) et (VI-27), et à en déduire l'allure des courbes $P = n/n_0$ en fonction de $Q = t n/n_0$.

Enoncé de cette manière, le problème conduit à une solution inextricable, contenant beaucoup trop de paramètres pour être fructueusement confronté avec l'expérience. C'est pourquoi, nous allons en extraire des théories partielles plus simples qui recèlent toutes un certain caractère de premier ordre qui apparaît immédiatement à l'examen de la figure 5. Nous verrons par la suite que ces théories simplifiées suffisent à rendre compte des résultats expérimentaux.

CHAPITRE VII

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RECOMBINAISON HOMOGÈNE AVEC PRODUCTION D'HYDROGÈNE MOLÉCULAIRE EXCITÉ THÉORIE A

Dans ce chapitre, nous négligeons la recombinaison hétérogène (VI-7) des atomes d'hydrogène et, dans une première approximation, la production primaire de molécules excitées (VI-3) et la désactivation homogène (VI-5). En raison de la grande persistance de la vibration, nous admettons ainsi que le temps de relaxation homogène de l'énergie de vibration est très grand devant le temps de relaxation à la paroi. Les équations du problème se réduisent alors à :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dy}{dt} = k_0 \rho y^2 \quad (\text{VII-1})$$

$$\frac{dx}{dt} + \frac{x}{\tau} = v \quad (\text{VII-2})$$

et l'équation thermocinétique s'écrit :

$$V = -\frac{dn}{dt} = \frac{2 s c x}{\tau} + 2 (1 - c) v \quad (\text{VII-3})$$

En régime stationnaire :

$$v_0 = I_a \quad (\text{VII-4})$$

Dans le cadre restreint de cet exposé, nous ne pouvons donner le détail des calculs. Nous nous bornerons donc à en énoncer le résultat, étant entendu que les intermédiaires omis ne font intervenir aucune hypothèse nouvelle et ne sont que de simples transformations mathématiques.

A - REGIME STATIONNAIRE -

$$x_0 = \tau v_0 \quad (\text{VII-5})$$

et :

$$y_0 = (v_0 / k_0 \rho)^{1/2} \quad (\text{VII-6})$$

La proportion d'hydrogène excité par rapport à l'hydrogène atomique est définie par un paramètre sans dimension a , ou "fraction activée initiale", qui joue un rôle important dans la description des phénomènes. a s'exprime par les relations équivalentes :

$$a = 2 x_0 / y_0 = 2 \tau (k_0 v_0 \rho)^{1/2} = 2 \tau k_0 \rho y_0 = 2 \tau v_0 / y_0 = 2 \tau (k_0 \rho I_a)^{1/2} \quad (\text{VII-7})$$

Lorsque $a = \infty$, l'activité est uniquement portée par l'hydrogène excité H_2^1 ; lorsque $a = 0$, le mélange stationnaire ne contient que de l'hydrogène atomique. La vitesse stationnaire de production de chaleur est :

$$V_0 = 2 v_0 [1 - c + s c] \quad (\text{VII-8})$$

et la concentration énergétique initiale :

$$n_0 = 2 s c x_0 + [1 - c + s c] y_0 \quad (\text{VII-9})$$

Définissons un nouveau paramètre b par :

$$b = \frac{1 - c}{s c} \quad (\text{VII-10})$$

Le rapport n_0 / V_0 , dont nous avons vu l'intérêt (IV-7) s'écrit :

$$n_0 / V_0 = \tau [1 / (1 + b) + 1/a] \quad (\text{VII-11})$$

La signification physique de b est immédiate : c'est le rapport de la fraction d'énergie de recombinaison qui apparaît immédiatement dans l'acte primaire, à la fraction du flux d'excitation accommodé réfléchi par la paroi. On peut nommer ce paramètre le "rapport d'homogénéité" de la réaction.

Il est facile de vérifier que cette théorie contient la théorie classique comme cas particulier en faisant $c = 0$, n_0 / V_0 se réduit à τ/a qui est identique à (V-11) compte-tenu de (VII-7).

B - REGIME TRANSITOIRE -

La concentration y décroît suivant la même loi hyperbolique que dans le mécanisme classique. Afin de décrire l'évolution des diverses concentrations, passons en variables réduites et posons :

$$X = x/x_0 \quad Y = y/y_0 \quad \text{et} \quad t' = t/\tau \quad (\text{VII-12})$$

Nous sommes ramené au système différentiel :

$$\begin{cases} dY/dt' + a Y^2 = 0 \\ dX/dt' + X = Y^2 \end{cases} \quad (\text{VII-13})$$

avec les conditions initiales $X_0 = Y_0 = 1$ pour $t' = 0$. Si l'on intègre (VII-13), on passe à la représentation (P, Q) par les relations :

$$P = \frac{aX + (1+b)Y}{1+a+b} \quad Q' = \frac{P}{a} \left(\frac{1}{Y} - 1 \right) \quad (\text{VII-14})$$

Nous notons Q' la quantité réduite définie par $Q' = Pt'$. On passe des résultats théoriques aux résultats expérimentaux par l'affinité $Q = \tau Q'$. La détermination de (PQ') ne nécessite donc que la connaissance de X en fonction de Y , c'est-à-dire la solution de l'équation différentielle résultant de (VII-13) :

$$dX/dY = X/aY^2 - 1/a \quad (\text{VII-15})$$

La résolution analytique du problème est possible, mais on ne peut exprimer la solution en termes finis. Pour mémoire, on obtient :

$$P = \frac{n}{n_0} = \frac{\frac{b}{1+at'}}{1+a+\frac{e^{-\frac{1}{a}}}{a} G(a, t')} e^{-t'} \quad (\text{VII-16})$$

$$Q' = Pt'$$

avec :

$$G(a, t') = \text{Log}(1+at') + t' + \frac{(1+at')^2 - 1}{2 \cdot 2! \cdot a^2} + \dots + \frac{(1+at')^p - 1}{p \cdot p! \cdot a^p} + \dots$$

Un simple coup d'oeil sur ces formules montre qu'elles sont à peu près inutilisables pour l'étude numérique et graphique du diagramme (P, Q').

Leur seul intérêt est de permettre le calcul de Q'_∞ , limite de Q' lorsque $t' \rightarrow \infty$, c'est-à-dire l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée nulle. On trouve :

$$Q'_\infty = \frac{1}{a} \cdot \frac{1+b}{1+a+b} \quad (\text{VII-17})$$

Il est intéressant de rapprocher de cette valeur la sous-tangente réduite qui résulte de (IV-7) et (VII-11) :

$$Q'_0 = \frac{1}{1+b} + \frac{1}{a} = \frac{1+a+b}{a(1+b)} \quad (\text{VII-18})$$

Afin d'étudier pratiquement les propriétés du système, nous avons procédé à l'intégration numérique de (VII-15) pour diverses valeurs du paramètre a , et au calcul du diagramme (P, Q') pour diverses valeurs du paramètre b . L'intégration de (VII-15) par la méthode de Kutta-Runge en deuxième approximation, et le calcul de (P, Q') fait l'objet des programmes de la série ACCOVIB (Accommodation de la Vibration) que nous avons mis en oeuvre sur l'ordinateur IBM 650 du Centre de Calcul Universitaire de Nancy. Grâce à la puissance de cette calculatrice, nous avons pu étudier complètement le problème, dont voici les principaux résultats :

1/ Evolution relative des concentrations réduites X et Y en fonction du temps (Fig. 9).

Toutes les courbes admettent une tangente horizontale aux points (1, 1) et (0, 0). A l'origine, elles sont équivalentes à la parabole $X = Y^2$. La figure 9 représente le réseau des courbes (X, Y) en fonction du paramètre a . La parabole $X = Y^2$ correspond à $a = 0$. A mesure que a croît, les courbes s'écartent de la parabole et se rapprochent des deux segments $X = 1$, $Y = 0$ pour a grand, supérieur à 100 par exemple. Dans ces conditions, la concentration en hydrogène atomique commence à décroître tandis que la concentration en molécules excitées reste constante. Celle-ci ne commence à diminuer que lorsqu'il ne reste pratiquement plus d'hydrogène atomique : on observe une sorte de "transfert" de l'activité d'une espèce à l'autre. Mais comme a est très grand, l'activité reste portée en presque totalité par l'hydrogène excité.

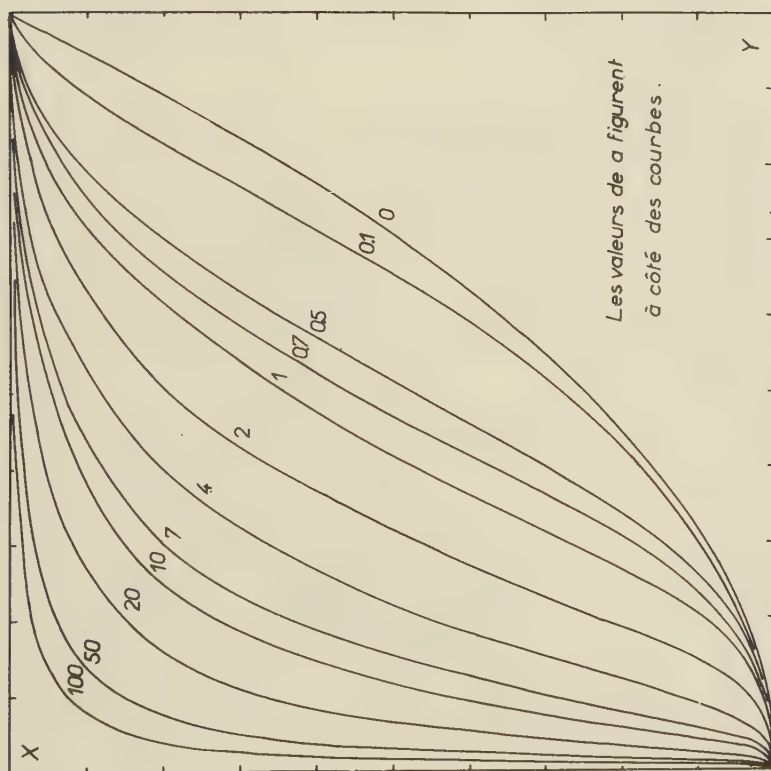


Fig. 9

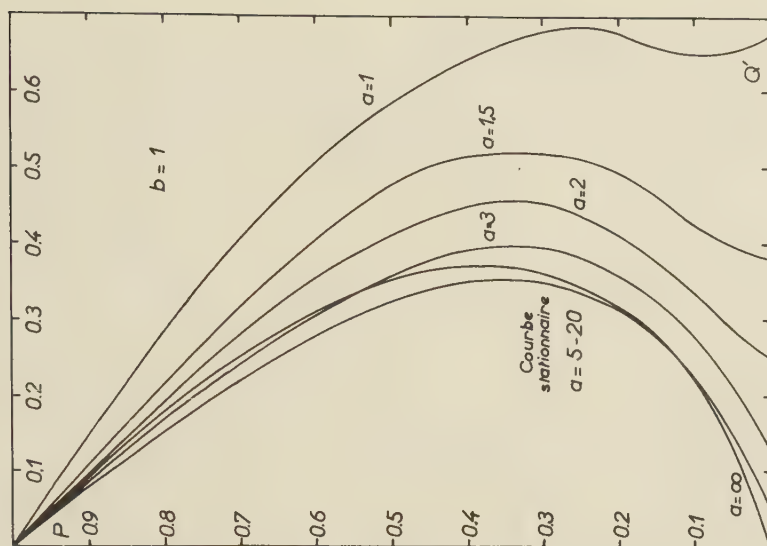


Fig. 10

2/ Allure du diagramme (P, Q').

Suivant les valeurs de a et de b , les courbes (P, Q') prennent des allures intermédiaires entre la droite et la courbe limite (Fig.4). La figure 10 représente quelques courbes pour $b = 1$ et a compris entre 1 et ∞ . En général, pour a très petit, les courbes sont voisines de droites peu inclinées sur l'horizontale. Lorsque a est grand, quel que soit b , les courbes tendent vers la courbe limite (Fig.4). b étant fixé, faisons croître a régulièrement de 1 à 20 ou 50 par exemple. Les courbes se resserrent rapidement vers la gauche tandis que leur pied se rapproche de l'origine, puis, après avoir stationné au voisinage d'une courbe la plus à gauche, elles tendent lentement vers la courbe limite. Il existe donc une *courbe stationnaire* à gauche de laquelle ne se trouve aucune courbe de la famille. La stationnarité est atteinte pour des valeurs de a de l'ordre de 5 à 10. Dans la plupart des cas, les courbes correspondant à $5 < a < 20$ se déforment très peu au voisinage de la courbe stationnaire. La stationnarité est d'autant plus accusée que b est petit. La courbe stationnaire se déplace vers la gauche lorsque b croît (Fig.11). Dès que ce paramètre dépasse quelques unités, il apparaît une inflexion au début de la courbe et cette inflexion est d'autant plus basse que b est plus grand. Lorsque a et b sont simultanément grands, les courbes stationnaires présentent une longue portion rectiligne, puis une inflexion et une boucle brutale qui ramène le point représentatif vers l'origine. Cette inflexion

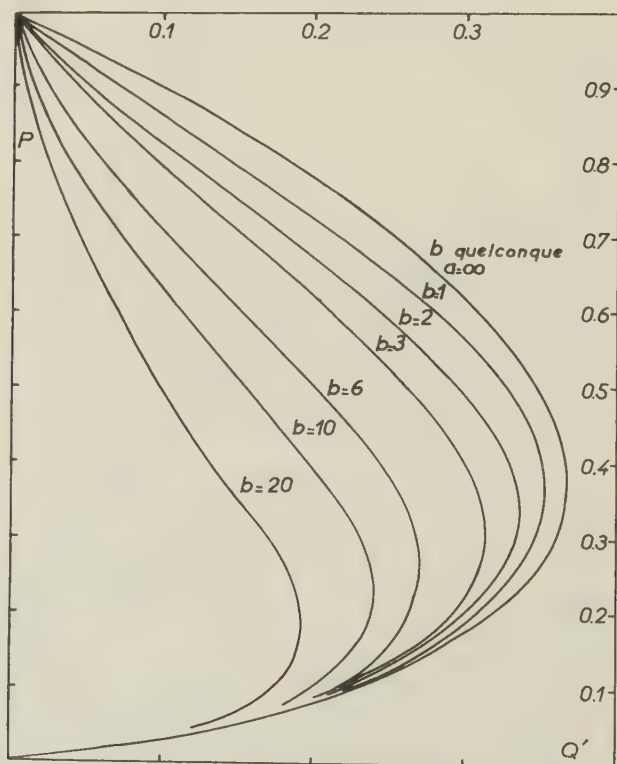


Fig. 11

remonte le long des courbes pour $a > a_{\text{stat}}$ (b fixé), et finit par se confondre avec le point $(1,0)$ tandis que la courbe tend vers la courbe limite. Le point représentatif du système se déplace en fonction du temps sur les courbes depuis le point $(1,0)$ jusqu'au point $(0, Q'_\infty)$. Grâce au programme ACCOVIB, nous avons fait une étude numérique complète du diagramme (P, Q') pour une fraction activée initiale a comprise entre 0,5 et 100, et un rapport d'homogénéité b compris entre 0 et 200.

3/ Remarque.

Analytiquement, la sous-tangente à l'origine est donnée par l'expression (VII-18), mais cette valeur n'est pas comparable directement aux résultats de l'expérience. En effet, faute de points expérimentaux au voisinage immédiat de l'instant initial, nous avons matérialisé la tangente à l'origine par la portion rectiligne du départ de la courbe : pratiquement, nous avons posé $(Q'_o)_{\text{app}} = 5(Q'_{800})$ où Q'_{800} est l'abscisse du point d'ordonnée $P = 0,800$. Nous devons donc introduire la quantité homologue $(Q'_o)_{\text{app}} = 5(Q'_{800})$, Q'_{800} étant l'abscisse des points d'ordonnée $P = 0,800$ des courbes (P, Q') théoriques. Nous avons porté $(Q'_o)_{\text{app}}$ en fonction de $1/a$ pour $b = 1$ et $b = 2$ sur la figure 12. C'est cette courbe qui nous servira dans l'interprétation du régime stationnaire. On constate que lorsque $1/a \rightarrow 0$, $(Q'_o)_{\text{app}} \rightarrow 0,885$ quel que soit b . Cette valeur n'est autre que $5(Q'_{800})$, correspondant à la courbe limite. On peut montrer qu'il en est bien ainsi quel que soit b , contrairement à ce que laisserait prévoir l'équation (VII-8) qui donnerait $Q'_o = 1/(1+b)$. Cette apparente discordance tient à la présence d'une inflexion qui vient se confondre avec l'origine. Quoi qu'il en soit, la stationnarité des courbes (P, Q') pour $4 < a < 20$ apparaît nettement sur la figure 12.

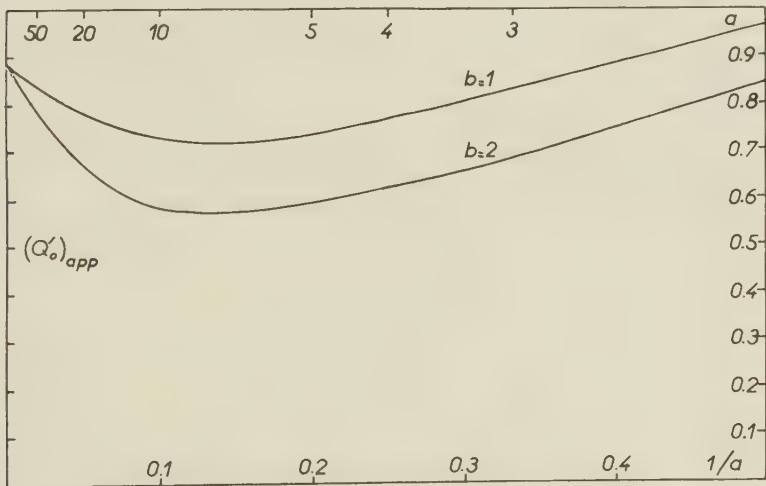


Fig. 12

C - LA THEORIE A EN DEUXIEME APPROXIMATION -

En deuxième approximation, nous faisons intervenir la désactivation homogène (VI-5) et la production primaire, limitée à la phase stationnaire, de molécules excitées suivant un mécanisme de type THOMAS et GWINN (VI-3). Les résultats de la théorie A sont modifiés de la manière suivante :

La désactivation homogène se traduit par le paramètre sans dimension $u = k \rho \tau$ où k est la constante de désactivation. Rappelons que $\mu = v'_0/v_0$ est le rapport des vitesses de formation primaire et secondaire de l'hydrogène excité. La théorie simplifiée (en première approximation) est applicable, à condition de poser :

$$\tau' = \tau/(1+u) ; a' = a/(1+\mu) \quad \text{et} \quad b' = \frac{1+u - c[1+u+\mu(s+u)]}{c(s+u)(1+\mu)} \quad (\text{VII-19})$$

Cependant, l'équation différentielle (VII-15) en X , Y est modifiée et devient :

$$dX/dY = X/a' Y^2 - 1/a' (1+\mu) \quad (\text{VII-20})$$

On passe à (P, Q'') par des relations analogues à (VII-14). En régime stationnaire, $Q_0 n'$ est plus égal à n_0/V_0 , où V_0 désigne la vitesse d'apparition vraie de la chaleur. On a :

$$n_0/V_0 = (1+\mu) Q_0$$

Nous avons étudié numériquement les courbes (P, Q'') sur ordinateur IBM 650. L'étude systématique est compliquée par l'existence d'un paramètre μ supplémentaire. Qualitativement, on observe des courbes du même type que dans la théorie simplifiée. a' et b' étant donnés, les courbes correspondant à $1/(1+\mu) < 1$ sont plus à gauche et plus "tendues" que les courbes $1/(1+\mu) = 1$ de la théorie simplifiée. a' étant constant, la diminution de $1/(1+\mu)$ a le même effet qu'une augmentation de b' . C'est ainsi que la courbe stationnaire de la famille $b' = 1$, $1/(1+\mu) = 0,2$ est très proche de la courbe stationnaire de la famille $b = 3$, $1/(1+\mu) = 1$.

Les nouvelles hypothèses n'introduisent donc pas de caractéristiques franchement nouvelles, si ce n'est en régime stationnaire. Nous verrons que la théorie simplifiée constitue une approximation suffisante.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RECOMBINAISON CLASSIQUE SEMI-HÉTÉROGÈNE THÉORIE B

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié un mécanisme purement homogène mettant en jeu une espèce moléculaire excitée dont la désactivation est du premier ordre si bien que globalement on observe la tendance du deuxième au premier ordre que montrent les résultats expérimentaux. Il existe une autre possibilité pour expliquer cette tendance au premier ordre. On peut supposer que la recombinaison est partiellement homogène suivant le mécanisme classique (triple choc et libération immédiate de la chaleur de recombinaison) et partiellement hétérogène : les atomes d'hydrogène diffusent vers la paroi où ils se recombinent par une réaction du premier ordre.

Cette hypothèse revient à conserver les équations (VI-1), (VI-2), (VI-4) avec $c = 0$ et (VI-7) du mécanisme complet (chap. VI).

Le rendement de choc γ_H de la recombinaison hétérogène, d'abord estimé par SMITH [88], a été précisé par GREEN, JENNINGS, LINNETT et SCHOFIELD [32] : d'après ces auteurs, sur de la silice, à la température ordinaire, γ_H varie entre quelques 10^{-5} (traitement acide) et quelques 10^{-4} . Plus récemment WOOD et WISE [103] avancent toutefois une valeur un peu plus élevée $\gamma_H = 2,8 \times 10^{-3}$. Ces valeurs conduisent à un temps de relaxation τ_{oH} qui est relativement grand devant le temps de relaxation diffusionnel τ_{cH} : les atomes diffusent rapidement en phase homogène et leur disparition à la paroi est limitée par la faible valeur du rendement de choc. Retenons donc que dans le domaine de pressions étudié, τ_H varie moins que τ en fonction de la pression.

Les équations du problème se réduisent à :

$$\frac{dy}{dt} + \frac{y}{\tau_H} + 2 k_o \rho y^2 = 0 \quad (\text{VI-23})$$

et :

$$V = - \frac{dn}{dt} = 2 k_o \rho y^2 + \frac{s_H y}{\tau_H} \quad (\text{VIII-1})$$

Par analogie avec la définition de a , introduisons un nouveau paramètre sans dimension :

$$a_H = 2 k_o \rho y_o \tau_H \quad (\text{VIII-2})$$

et un temps réduit :

$$t' = t / \tau_H \quad (\text{VIII-3})$$

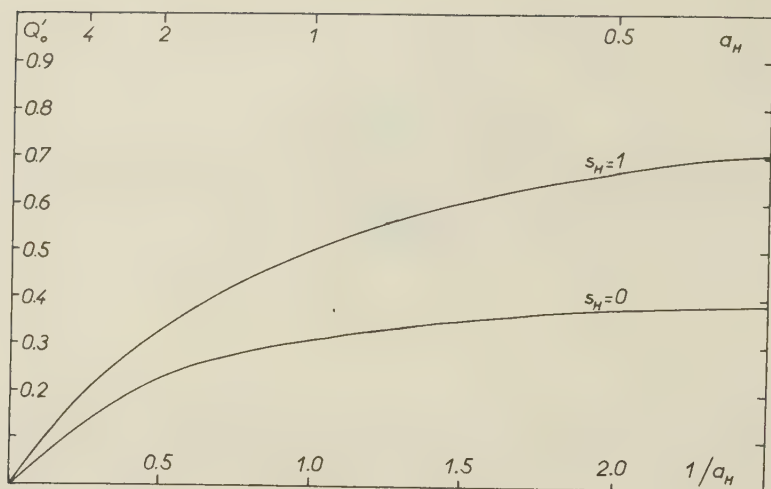


Fig. 13

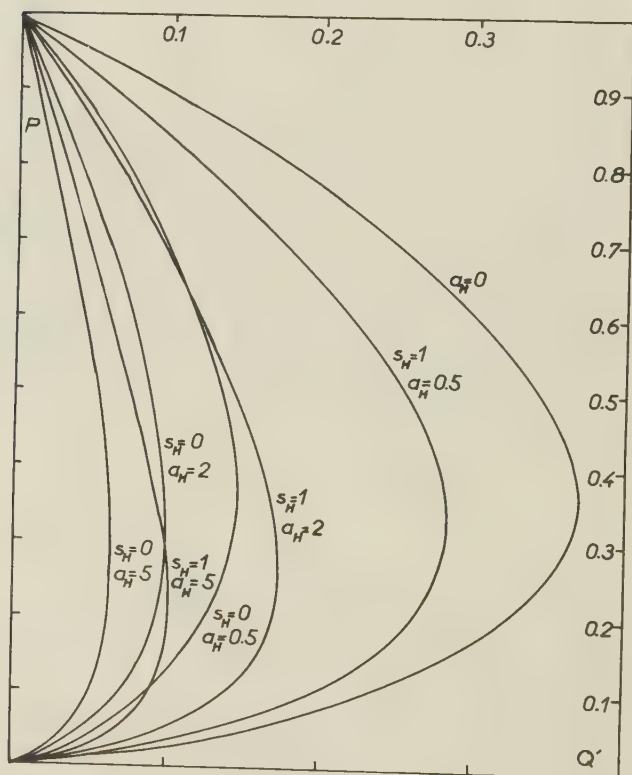


Fig. 14

L'intégration de l'équation (VI-23), qui est une équation de Bernoulli, n'offre pas de difficulté particulière. L'évolution de la concentration en hydrogène atomique est donnée par :

$$y = \frac{y_0}{(1 + a_H) e^{t'} - a_H} \quad (\text{VIII-4})$$

et celle de la concentration énergétique par :

$$\frac{n}{y_0} = \frac{1}{(1 + a_H) e^{t'} - a_H} + \frac{1 - s_H}{a_H} \text{Log} \frac{(1 + a_H) e^{t'} - a_H}{(1 + a_H) e^{t'}} \quad (\text{VIII-5})$$

A - REGIME STATIONNAIRE -

La vitesse thermocinétique initiale s'écrit :

$$V_0 = y_0 \frac{a_H + s_H}{\tau_H} \quad (\text{VIII-6})$$

Dans le diagramme (P, Q'), la sous-tangente initiale a pour valeur :

$$Q'_0 = \frac{n_0}{\tau_H V_0} = \frac{1}{a_H + s_H} \left[1 - \frac{1 - s_H}{a_H} \text{Log} (1 + a_H) \right] \quad (\text{VIII-7})$$

La figure 13 représente Q'_0 en fonction de $1/a_H$ dans les deux cas-limites $s_H = 0$ et $s_H = 1$. Les courbes partent de l'origine, puis s'infléchissent lentement pour tendre vers une asymptote horizontale correspondant à $a_H = 0$. La limite de Q'_0 est 1 pour toutes les valeurs de s_H différentes de zéro ; pour $s_H = 0$, la limite est 0,5. On constate que Q'_0 ne peut être considéré comme constant que pour des valeurs de a_H nettement inférieures à 0,5. Rappelons que dans un mécanisme classique purement homogène, ces courbes sont des droites (voir figure 7). On peut montrer en effet que les représentations en $1/\sqrt{\rho} V_0$ ou $1/a$ et $1/a_H$ sont sensiblement équivalentes (voir plus loin).

B - REGIME TRANSITOIRE -

Ici encore, nous pouvons avantageusement représenter le régime transitoire dans le diagramme (P, Q'). P s'obtient facilement à partir de (VIII-5) :

$$P = \frac{\frac{1}{(1 + a_H) e^{t'} - a_H} - \frac{1 - s_H}{a_H} \text{Log} \frac{(1 + a_H) e^{t'}}{(1 + a_H) e^{t'} - a_H}}{1 - \frac{1 - s_H}{a_H} \text{Log} (1 + a_H)} \quad (\text{VIII-8})$$

Mais Q' jouit d'une propriété fondamentale qui le distingue de la même grandeur dans la théorie A. En effet, on démontre que quels que soient a_H et s_H :

$$Q'_\infty = 0 \quad (\text{VIII-9})$$

Toutes les courbes reviennent à l'origine au bout d'un temps infini. Nous en avons tracé quelques unes sur la figure 14 pour $s_H = 0$ et $s_H = 1$, et des valeurs de a respectivement égales à 0 ; 0,5 ; 2, et 5.

Toutes les courbes sont comprises entre la verticale $Q' = 0$ et la courbe limite bien connue $P = e^{-t'}$, $Q' = t'e^{-t'}$. Les courbes se déforment d'une manière continue et monotone quand a_H croît. Contrairement à la théorie A, les courbes se rapprochent de la courbe limite lorsque $a_H \longrightarrow 0$ (et non l'infini). a_H étant fixé, elles en sont d'autant plus voisines que s_H est plus voisin de 1. Pour $s_H = 0$, les courbes ont une courbure plus uniforme et plus marquée, et sont plus rapprochées les unes des autres que pour $s = 1$. Il n'y a pas d'inflexion.

C - SUPERPOSITION DES THEORIES A (SIMPLIFIEE) et B -

En tenant compte à la fois de la possibilité de formation d'hydrogène excité (théorie A), et de la recombinaison de l'hydrogène atomique libre à la paroi (théorie B), il est bien évident qu'on obtient des courbes (P, Q') de propriétés intermédiaires entre celles que nous avons décrites dans les deux cas-limites. Il est intéressant de discuter l'expression complète de la sous-tangente initiale Q_0 :

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{1 + b + a - \frac{1 + b - \frac{s_H}{s c}}{a_H} \text{Log} (1 + a_H)}{\frac{a}{\tau} (1 + b) + \frac{s_H}{s c \tau_H}} \quad (\text{VIII-10})$$

On retrouve (VII-11) en faisant τ_H (donc a_H) $= \infty$ et (VIII-7) en faisant $c = 0$, donc $b = \infty$. Remarquons que par définition de a (VII-7) et de a_H (VIII-2) :

$$a/\tau = a_H/\tau_H = \bar{a} = 2 k_0 \rho y_0 \quad (\text{VIII-11})$$

Si $\bar{a} \longrightarrow \infty$ et $1/\bar{a} \longrightarrow 0$, on constate dans (VIII-10) que $n_0/V_0 \longrightarrow \tau/(1 + b)$. Le comportement de Q est alors analogue à celui de (VII-11) (Théorie A). Si $\bar{a} \longrightarrow 0$ et $1/\bar{a} \longrightarrow \infty$ au contraire, le comportement de Q_0 est analogue à celui de (VIII-7) et $n_0/V_0 \longrightarrow \tau_H$ comme dans la théorie B. Donc, aux faibles valeurs de $1/\bar{a}$, le système est représenté par la théorie A et aux fortes valeurs de $1/\bar{a}$, c'est la théorie B qui l'emporte. Il en résulte que si τ et τ_H ne sont pas trop différents, Q_0 garde une valeur sensiblement constante. Toutefois, τ et τ_H dépendent de la pression. Or, $\bar{a}$ contient la pression, mais aussi l'intensité lumineuse, de sorte qu'à une même valeur de $\bar{a}$ peuvent correspondre des pressions différentes. Par conséquent, le diagramme $n_0/V_0 = Q_0$ en fonction de $1/\bar{a}$ n'est pas formé d'une ligne, mais d'une zone d'autant plus large que τ et τ_H dépendent plus de la pression. C'est l'une des raisons de la dispersion du diagramme Q_0 en fonction de $1/\sqrt{\rho V_0}$ de la figure 7.

CHAPITRE IX

CONFRONTATION ENTRE LES RÉSULTATS THÉORIQUES ET LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A - REMARQUES PRELIMINAIRES -

La description du système au moyen du mécanisme complet (chapitre VI) nécessite la connaissance de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer :

- τ_0 temps de relaxation à la paroi de l'hydrogène excité.
- τ_{H_0} constante de temps de recombinaison à la paroi des atomes d'hydrogène.
- D coefficient de diffusion de l'activation moléculaire.
- D_H coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène.
- s fraction de l'énergie accommodée cédée au gaz.
- s_H fraction de l'énergie de recombinaison hétérogène cédée au gaz.

Ces deux paramètres devant être connus en fonction de la pression

- k_0 constante de recombinaison triparticulaire en fonction de la nature de la tierce particule.
- k constante de désactivation homogène en fonction de la nature de la particule désactivante.
- c fraction d'excitation moyenne des molécules activées.
- $\mu = v'_0/v_0$ rapport des vitesses de formation primaire et secondaire de l'hydrogène excité.

Face à cette profusion de paramètres inconnus ou très mal connus, nous ne disposons que d'un matériel expérimental extrêmement modeste et fort dispersé, étant donné les conditions expérimentales limites qui nous sont imposées : toute l'information est contenue dans l'écart entre deux courbes de refroidissement observée et calculée. Nous ne pouvons donc prétendre à une vérification rigoureuse des théories proposées, ni à la détermination des nombreux paramètres ci-dessus : il est bien connu qu'en multipliant le nombre, il est possible de rendre compte de n'importe quelle observation expérimentale, mais une telle "vérification" n'a plus guère de signification ni d'intérêt. Dans la discussion qui va suivre, nous nous efforcerons seulement de limiter le nombre des hypothèses, et de préciser celles qui sont incompatibles avec l'expérience, et celles qui ne la contredisent pas, sans prétendre apporter ainsi une confirmation définitive de la théorie.

B - ETUDE DU REGIME STATIONNAIRE -

1/ Difficultés dans le choix d'un mode de représentation.

L'étude du mécanisme classique nous a montré l'intérêt de la représentation de la sous-tangente initiale Q_0 en fonction de $1/\sqrt{\rho V_0}$, tandis que les théories A et B font appel à la même représentation en fonction de $1/a$ ou $1/a_H$. Nous avons déjà rencontré une première difficulté, qui tient au fait que Q_0 peut prendre des valeurs différentes, a ou a_H étant fixés, par suite de la variation de τ ou τ_H avec la pression. Il existe une deuxième difficulté : la grandeur expérimentalement accessible est le produit ρV_0 . Or, la correspondance qui existe entre $1/\sqrt{\rho V_0}$ et $1/a$ ou $1/a_H$ n'est pas rigoureusement biunivoque. En effet, on peut établir, dans le cadre des théories A et B, les relations suivantes :

$$1/a = (1/\sqrt{\rho V_0}) (\sqrt{1 - c + s c / \tau} \sqrt{2 k_0}) \quad (IX-1)$$

$$2 a_H = - s_H + \sqrt{s_H^2 + 8 k_0 \tau_H^2 \rho V_0} \quad (IX-2)$$

qui ne se réduit à :

$$a_H \approx 2 \tau_H \sqrt{k_0 \rho V_0} \quad (IX-3)$$

que si s_H est petit. Comme τ , τ_H , s et s_H dépendent de la pression, a et a_H ne sont qu'approximativement proportionnels à la quantité $\sqrt{\rho V_0}$. Ainsi, en termes des théories A et B, le nuage expérimental de la figure 7 présente-t-il une double dispersion théorique en ordonnée et en abscisse à laquelle se superpose la dispersion aléatoire.

Cherchons d'abord à réduire la dispersion en ordonnée, due essentiellement à l'augmentation de τ ou τ_H avec la pression. Pour cela, divisons le

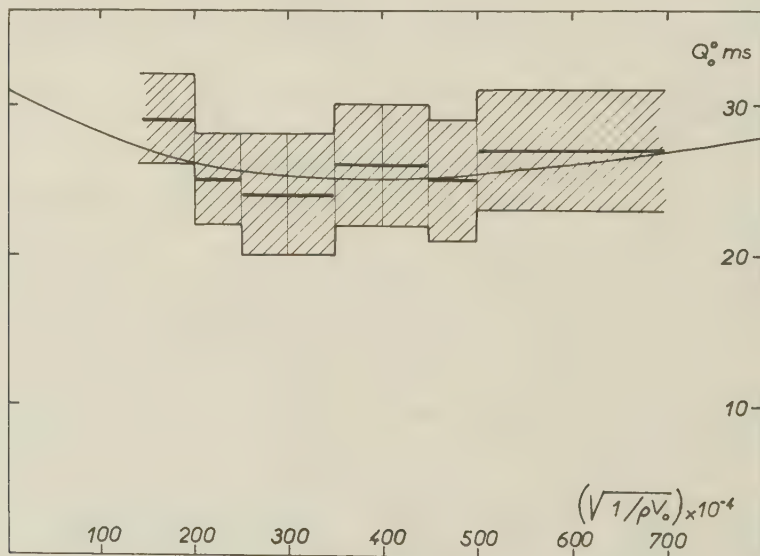


Fig. 15

domaine de variation de $1/\sqrt{\rho V_0}$, en un certain nombre de classes et, à l'intérieur de chaque classe, portons les valeurs de Q_0 correspondantes en fonction de ρ (ou p). Nous constatons que les groupements obtenus présentent une nette croissance en fonction de p , de sorte qu'il est possible d'extrapoler Q_0 à pression nulle. On obtient ainsi dans chaque classe une valeur moyenne extrapolée Q_0^0 , entourée d'une certaine zone d'incertitude. Ces zones sont représentées sur la figure 15 en fonction de $1/\sqrt{\rho V_0}$. Nous devons rechercher s'il est possible de faire passer une courbe théorique A ou B au milieu de ces zones, en affectant les paramètres de leur valeur à $\rho = 0$.

2/ Théorie A.

On passe du diagramme théorique (Fig.12) de Q_0' en fonction de $1/a$ au diagramme expérimental (Fig.15) par deux affinités respectivement de module τ_0 en ordonnée et de module $\sqrt{1-c+s_0c}/\tau_0 \sqrt{2k_0}$ en abscisse (voir IX-1). L'allure de la figure 12 montre que la correspondance est possible : nous avons tracé par exemple sur la figure 15 la courbe A théorique relative à $b_0 = \frac{1-c}{s_0c} = 1$, avec les correspondances suivantes :

$$\tau_0 = 35 \pm 5 \text{ ms} \quad 1/a = 0,1 \text{ correspond à } 1/\sqrt{\rho V_0} = 3.10^6 \quad (\text{IX-4})$$

La courbe théorique traverse les zones expérimentales et son allure est en accord avec le relèvement observé pour $1/\sqrt{\rho V_0} < 2 \times 10^6$. La correspondance (IX-4) et l'équation (IX-1) nous permettent de prévoir que c est voisin de 1 et s_0 très petit, tandis que a se trouve précisément dans le domaine de stationnarité $5 < a < 20$. La théorie A n'est donc pas contredite par l'expérience.

3/ Théorie B.

Comparons la courbe théorique de la figure 13 aux zones expérimentales de la figure 15. Quelle que soit la correspondance monotone qui existe entre a et $\sqrt{\rho V_0}$, les deux diagrammes ne sont compatibles que si l'on se place dans la zone où Q_0' est sensiblement constant, c'est-à-dire pour a nettement inférieur à 0,5 : cette condition est d'autant plus nécessaire que les courbes Q_0' en fonction de a_H tendent très lentement vers leur asymptote, surtout pour les valeurs de s_H très petites : dans ce cas, Q_0' n'atteint des valeurs voisines de 1 que pour a_H extrêmement petit, certainement inférieur à 0,2. S'il en est ainsi, la partie croissante de la courbe Q_0^0 en fonction de $1/\sqrt{\rho V_0}$ se trouve entièrement à gauche du domaine exploré expérimentalement, ce qui s'accorde assez mal avec le relèvement que nous avons déjà signalé. Passons sur cette difficulté, et cherchons à faire passer une courbe théorique dans les zones expérimentales. Compte-tenu de la remarque que nous avons déjà faite sur la limite de $(Q_0')_{app}$ qui vaut 0,885 au lieu de 1, on est amené à conclure que la coïncidence n'est possible que si :

$$\tau_{H0} = 29 \pm 5 \text{ ms} \quad \text{et} \quad a_H \ll 0,5 \quad (\text{IX-5})$$

Mais, expérimentalement, nous avons exploré un domaine tel que $\rho V_0 > 280 \times 10^{-16}$. Si s_{H0} est petit, cette condition s'écrit grâce à (IX-3) :

$$a_H > 0,78 \quad (\text{IX-6})$$

Les conditions (IX-5) et (IX-6) sur a_H sont donc incompatibles, même

en tenant compte des incertitudes. La théorie B seule apparaît ainsi en contradiction avec l'expérience.

4/ Réunion des théories A et B.

Du côté de $1/a$ faible et tendant vers zéro, nous savons que la théorie A l'emporte et que Q_0° tend vers $0,885 \tau_0$. Par contre, pour de grandes valeurs de $1/a$, la croissance de Q_0° est limitée comme dans la théorie B à $0,885 \tau_{H_0}$. Si τ_0 et τ_{H_0} sont du même ordre de grandeur, Q_0° conserve ainsi une valeur sensiblement constante quel que soit a et nous ne sommes plus tenu de nous limiter aux valeurs de a qui rendent les courbes (P, Q) stationnaires. Nous expliquons ainsi le résultat du chapitre V (§ C) : à ρ constant, n_0/V_0 est indépendant de a . Comme V_0 est proportionnel à v_0 (VII-8), donc à I_a et à i , n_0 est proportionnel à i , dans une série d'expériences réalisées à la même pression, sous la même tension de vapeur de mercure.

En résumé, nous parvenons aux conclusions suivantes :

1 - La théorie B seule (processus hétérogène) est en désaccord avec l'expérience.

2 - Il faut donc faire intervenir la théorie A (production de molécules excitées). Dès lors, deux hypothèses sont possibles :

a) Le processus A intervient seul. τ_0 est voisin de 35 ms et a est compris entre 5 et 20 de façon à expliquer la tangente initiale stationnaire.

b) Les processus A et B interviennent concurremment, avec des constantes de relaxation τ_0 et τ_{H_0} du même ordre, un peu inférieures à 30 ms : a et a_H sont alors sensiblement identiques (VIII-11). Aux fortes valeurs de a , le processus A l'emporte et la stationnarité des courbes (P, Q) explique la constance de Q_0° . Aux faibles valeurs de a , le processus hétérogène predomine et impose également la constance de Q_0° , même si $a < 5$. L'étude du régime transitoire va nous permettre de trancher entre ces deux possibilités.

C - ETUDE DU REGIME TRANSITOIRE -

Comparons les courbes (P, Q) expérimentales de la figure 5, et du tableau général des résultats aux courbes théoriques, telles que celles des figures 10 et 11 (théorie A) et de la figure 14 (théorie B).

1/ Théorie A.

a) Qualitativement, la théorie A rend compte de toutes les formes de courbes expérimentales rencontrées. La figure 16 représente ces formes, des exemples expérimentaux correspondants, et les valeurs de a et b qui conduisent à ces formes.

b) En ajustant a , b , et le module de l'affinité τ , on parvient à faire coïncider la plupart des courbes expérimentales avec une ou plusieurs courbes de la famille théorique : la figure 17 représente l'exemple de l'expérience 569.

Comment tirer parti de toutes les courbes expérimentales ? Une première méthode consisterait à rechercher la coïncidence de chaque courbe avec une courbe théorique comme nous l'avons fait avec l'exp. 569. Comme nous disposons des trois paramètres a , b et τ , le problème est pratiquement

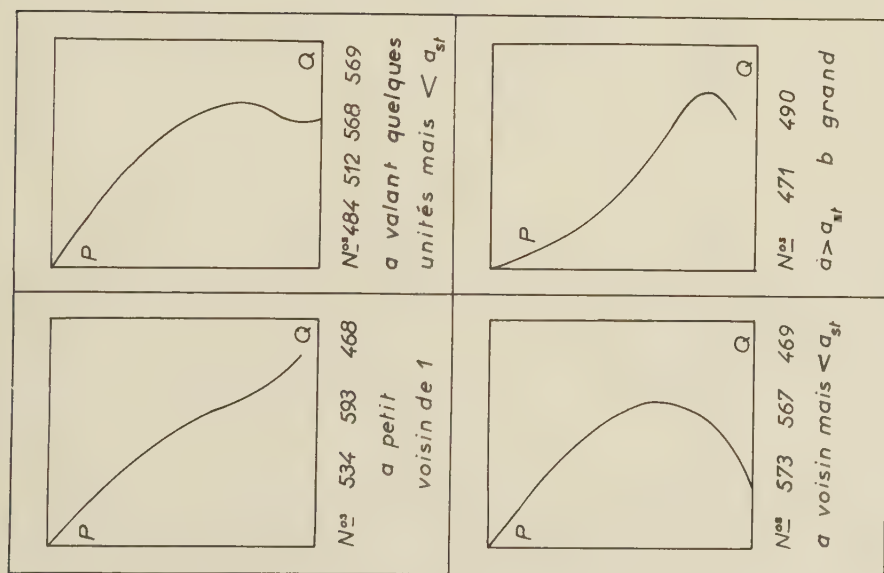


Fig. 16

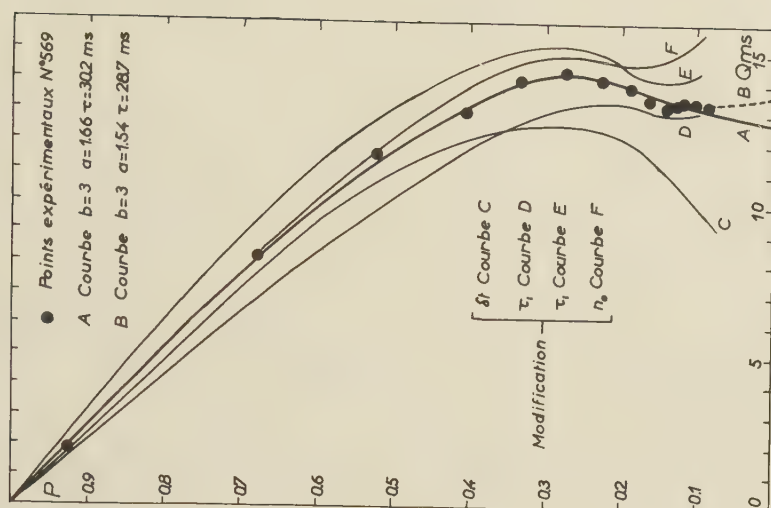


Fig. 17

indéterminé, bien qu'on puisse se guider assez sûrement sur la forme (choix de a), la courbure initiale et la position du maximum de Q (choix de b). Cette méthode, peu sûre et fastidieuse, ne peut être envisagée pour le traitement des 102 courbes.

Nous procéderons par une méthode globale, inspirée de celle que nous avons utilisée dans le régime stationnaire. Les valeurs de Q dépendent de ρ par τ (τ croît avec ρ , ce qui tend à déplacer les courbes vers la droite), par b (b croît avec ρ , ce qui tend à les déplacer vers la gauche) et même éventuellement par d'autres facteurs tel par exemple le paramètre $u = k \rho \tau$ de désexcitation homogène. Admettons qu'à l'intérieur d'une section donnée $P = K$, les Q_k présentent une corrélation avec ρ : en portant Q_k en fonction de ρ , on peut en déduire la valeur Q_k^0 extrapolée à $\rho = 0$, analogue à la quantité Q_0^0 du régime stationnaire. Portons les 102 valeurs de Q correspondant à chaque section, nous constatons que les points indiquent une nette croissance de Q en fonction de ρ , traduisant l'influence prépondérante de τ . Les Q_k^0 ainsi déterminés, avec leur zone d'incertitude, sont indiqués par des segments sur la figure 18. Une telle méthode n'a de sens que si a est dans la zone de stationnarité, ce que nous vérifions en constatant que les corrélations entre Q et $\sqrt{\rho V_0}$ sont peu significatives à l'intérieur d'une même section. Cependant, la partie inférieure des nuages d'extrapolation Q_k en fonction de ρ est particulièrement nette, ce qui peut correspondre aux courbes stationnaires (Q_k minimum). Les segments de la figure 18 dessinent une zone possible pour la courbe moyenne "extrapolée à $\rho = 0$ ". Cherchons à associer des

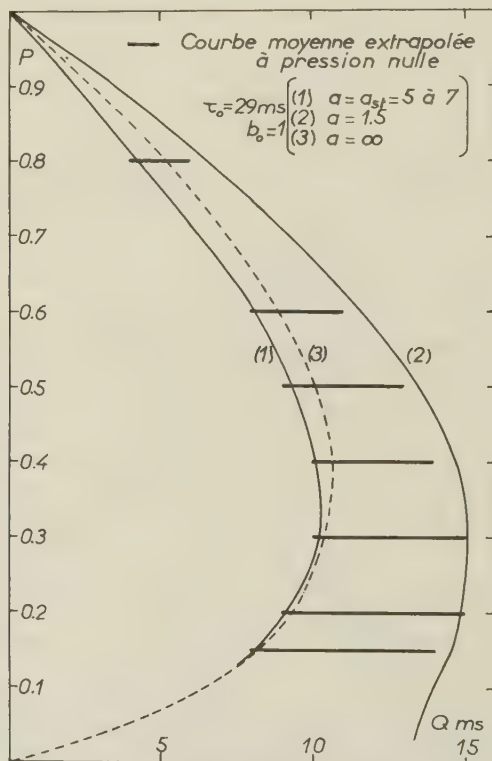


Fig. 18

paramètres à la zone possible, et plus particulièrement à sa limite inférieure, afin de déterminer la courbe stationnaire : On obtient un résultat extrêmement satisfaisant avec la courbe (1) (Fig.18) définie par :

$$b_0 = 1, \quad a = 5 \text{ à } 7 \text{ (stationnarité)} \quad \text{et} \quad \tau_0 = 29 \text{ ms} \quad (\text{IX-7})$$

Les points les plus à droite sont voisins de la courbe (2) $a = 1,5$ de la même famille. La position du maximum de Q et la courbure initiale sensible nous permettent d'exclure à la fois des valeurs de b_0 supérieures à 1 (voir Fig.11) et des valeurs de $1/(1+\mu) < 1$, correspondant au mécanisme (VI-3) de THOMAS et GWINN. En effet, dans l'un et l'autre cas, on est conduit à des courbes stationnaires plus "tendues" entre le départ et le maximum de Q , puis à des inflexions et à un maximum placé trop bas. $b_0 = (1-c)/s_0 c$ est donc certainement voisin de l'unité. $\tau_0 = 29 \text{ ms}$ est une valeur minimale puisqu'on peut placer la courbe stationnaire plus ou moins loin dans la "zone possible". Ces valeurs correspondent à une courbe moyenne extrapolée à $\rho = 0$: les courbes réellement observées sont caractérisées par des valeurs $\tau > \tau_0$ et $b > b_0$, puisque ces paramètres sont fonctions croissantes de la pression. C'est notamment le cas des courbes de la série 488 - 499, obtenues sous forte pression, qui présentent une inflexion avant le maximum. Ces courbes correspondent à a et b grands, par exemple > 6 . La figure 11 montre qu'elles sont les plus à gauche du diagramme, mais la forte croissance du module de l'affinité avec ρ (très nette sur les diagrammes d'extrapolation), contribue à les faire passer à droite dans le diagramme (P,Q) expérimental (Fig.5). La théorie A nous permet donc une description satisfaisante des courbes observées.

2/ Théorie B.

Nous avons vu au chapitre VIII que les courbes B (Fig.13) passent toutes par l'origine, ne présentent jamais d'inflexion et ne dépendent peu de a_n qu'au voisinage de la courbe limite qui correspond à $a_n = 0$. Si l'on essaie de faire coïncider la courbe limite avec le groupement expérimental, on est conduit à $\tau_{0H} \approx 30 \text{ ms}$, ce qui, compte-tenu du domaine de $\sqrt{\rho} \bar{V}_0$, conduit à des valeurs de a non voisines de zéro. La situation est la même que dans l'étude du régime stationnaire : la théorie B est donc à rejeter.

3/ Réunion des théories A et B.

Par contre, la réunion des deux théories conduit à une description satisfaisante : aux fortes valeurs de a , la description est celle de la théorie A pure : aux faibles valeurs de a , les courbes ne s'éloignent pas indéfiniment vers la droite, par suite de l'intervention de B. Les courbes théoriques sont groupées entre une courbe stationnaire de la théorie A, à gauche, et une courbe limite de la théorie B, à droite. Dans la zone de transition, on peut observer des courbes quasi rectilignes de la théorie A, si a n'est pas trop élevé. On passe au diagramme expérimental par l'affinité $\tau_n(\rho)$ ou $\tau(\rho)$ sur Q .

En résumé, les courbes transitoires sont compatibles soit avec la théorie A seule, soit avec A + B. Dans la première éventualité $5 < a < 20$, tandis que dans la deuxième, a peut être quelconque, et notamment < 5 . La conclusion est exactement la même que pour le régime stationnaire. Nous pourrions conclure définitivement en examinant le domaine de variation de a .

D - ESTIMATION DIRECTE DE "a" -

D'après (VII-7) : $a = 2 \tau \sqrt{k_o \bar{I}_a}$ et nous avons estimé, par actinométrie chimique $I_a = 3 \times 10^{17}$ photons/cm³.sec pour $i = 100$ mA. Cette valeur peut être ramenée à une puissance absorbée, compte tenu des dimensions du réacteur. On trouve, pour $i = 100$ mA :

$$I_a = 8,7 \times 10^{-8} \text{ einstein/cm}^3 \times \text{sec.} \quad (\text{IX-8})$$

Adoptons $\tau_o = 30$ ms, valeur commune de τ_o ou τ_{oH} , il vient :

$$a = 0,03 \sqrt{10^8 \rho \times 17,4 \frac{i}{100}} \quad (\text{IX-9})$$

L'une des plus faibles valeurs du produit ρi est atteinte lors de l'expérience n° 594 : $\rho = 296 \times 10^{-8}$ et $i = 20$ mA, ce qui donne $a = 0,96$. De même, pour l'expérience 569, on trouve $a = 2,3$, de l'ordre de grandeur de la valeur obtenue directement par coïncidence (Fig.17). Ces valeurs sont des limites supérieures, puisqu'on a confondu I_a avec l'intensité incidente I_o . Il semble donc que nous avons réalisé des valeurs $a < 5$, ce qui s'accorde avec l'hypothèse d'une intervention concurrente des processus A et B.

CHAPITRE X

CONCLUSION GÉNÉRALE ET DISCUSSION

A - CONCLUSION GENERALE -

Nos résultats expérimentaux ne sont pas en contradiction avec la description suivante :

La recombinaison homogène des atomes d'hydrogène donne naissance à des molécules dans un état de vibration élevé. La fraction activée initiale "a", qui dépend notamment de $\sqrt{\rho \bar{I}_a}$, est probablement comprise entre 1 et 20, compte tenu du domaine de variation des conditions initiales. Le temps de relaxation de l'activation à la paroi est égal à :

$$\tau_o = 30 \pm 5 \times 10^{-3} \text{ sec} \quad (\text{X-1})$$

La relation (VI-21) nous permet d'en déduire le rendement de choc, sachant qu'aux environs de la température ordinaire $\bar{v} = 1,78 \times 10^5 \text{ cm/s}..$ On obtient :

$$\gamma = 5,1 \times 10^{-4} \quad (\text{X-2})$$

Le rapport d'homogénéité extrapolé à zéro est voisin de :

$$b_o = (1 - c) / s_o c = 1 \quad (\text{X-3})$$

Compte tenu de la correspondance (IX-9) entre a et $\sqrt{\rho \bar{V}_o}$, on déduit de (IX-1) :

$$1 - c + s_o c = 0,18 \quad (\text{X-4})$$

soit, avec (X-3) :

$$1 - c = 0,09 \quad (\text{X-5})$$

Le niveau de vibration c est donc voisin de l'unité, ce qui signifie qu'en moyenne, presque toute l'énergie de recombinaison reste sur les niveaux de vibration (près de 14 quanta). Corrélativement s_o est petit, de l'ordre de 0,1, ce qui signifie qu'à pression nulle, 10% seulement de l'énergie d'accommodation se retrouve sur la molécule désactivée, le reste étant cédée à la paroi lors de l'acte primaire de désactivation. Toutefois, cette estimation de s_o est peu sûre. On peut seulement affirmer que $0 < s_o < 1$ entraîne d'après (X-3) : $0,5 < c < 1$.

Il ne semble pas nécessaire de faire intervenir la désactivation homogène. Si ce phénomène était prépondérant, on aurait $u = k\rho\tau \gg 1$ et $\tau' = \tau/(1+u)$ varierait en $1/\rho$. Nous avons constaté au contraire que le temps de relaxation est une fonction croissante de la pression, par suite de la diffusion. En d'autres termes, le temps de relaxation homogène est grand devant le temps de relaxation à la paroi :

$$1/k\rho \gg \tau_0 \quad \text{soit} \quad 1/k\rho \gg 0,03 \text{ sec.} \quad (\text{X-6})$$

On peut traduire cette condition en termes de probabilité de désactivation par choc entre $H_2^* = A$ et $M = B$, si l'on connaît la section efficace de choc entre les deux espèces. Soit $\mathcal{Q}$ cette probabilité et Z_{AB} le nombre de chocs par cm^3 et par seconde entre les espèces A et B de concentrations respectives n_A et n_B (en molécules vraies par cm^3) :

$$Z_{AB} = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (\text{X-7})$$

Le nombre de désactivations par cm^3 et par seconde s'écrit :

$$\mathcal{Q} Z_{AB} = -\frac{dn_A}{dt} = k' n_A n_B \quad (\text{X-8})$$

Mais k est défini à partir des concentrations molaires :

$$N_A = n_A/\mathcal{N} \quad \text{et} \quad N_B = n_B/\mathcal{N}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro. On en déduit $k' = k\mathcal{N}$ et :

$$k = \mathcal{Q}\mathcal{N} \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (\text{X-9})$$

Prenons $A = H_2^*$, $B = H_2$, $\sigma_A = \sigma_B = 2,74 \text{ \AA}$, $T = 300^\circ \text{K}$, il vient :

$$k = 3,58 \times 10^{14} \mathcal{Q} \text{ cm}^3/\text{mole} \times \text{sec.} \quad (\text{X-10})$$

En moyenne, dans nos expériences, $\rho = 10^{-5}$, ce qui conduit compte tenu de (X-10) à :

$$k\rho\tau \approx 10^8 \mathcal{Q} \quad (\text{X-11})$$

La désactivation homogène est négligeable si :

$$\mathcal{Q} \ll 10^{-8} \quad (\text{X-12})$$

Moins d'une collision sur 10^8 est efficace pour transférer toute l'énergie de vibration en translation. La molécule d'hydrogène et l'atome d'hélium semblent donc des partenaires de désactivation aussi peu efficaces l'un que l'autre. A cet égard, il serait intéressant de reprendre des expériences avec des mélanges d'hydrogène et d'un gaz connu pour favoriser l'échange énergétique.

Il ne semble pas non plus nécessaire de faire intervenir un mécanisme de production primaire de l'hydrogène excité (VI-3), du moins pour rendre compte du régime transitoire. Nous avons vu qu'un doute subsistait en régime

stationnaire (Chap. V). Nous ne pouvons conclure définitivement sur ce point. Il serait intéressant de reprendre des expériences pour éclaircir cette question. SCHEER et FINE [76] ont observé la production de CO^+ excité et de N_2^+ ($v = 18$) par collision avec des atomes Hg (6^3P_1). Ce processus pourrait donc jouer un rôle important dans l'activation des molécules dont l'énergie de dissociation est supérieure à celle du quantum 2 537 Å. C'est notamment le cas de l'azote et de l'oxygène.

Par contre, aux faibles valeurs de ρI_a , il n'est pas exclu qu'intervienne une recombinaison des atomes libres à la paroi. Le temps de relaxation de ce processus hétérogène serait du même ordre que celui des molécules activées :

$$\tau_{\text{oh}} = 30 \pm 5 \times 10^{-3} \text{ sec} \quad (\text{X-13})$$

Correspondant à un rendement de choc :

$$\gamma_{\text{H}} = 3,6 \times 10^{-4} \quad (\text{X-14})$$

Cette valeur est en bon accord avec les déterminations précédentes [88] [32] [103].

Nous n'avons pas recherché systématiquement l'influence de la température sur τ_0 . Lors de nos premiers essais, nous avons constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, l'avancement du refroidissement du réacteur en fonction du temps est le même entre 0°C et 70°C, ce qui indiquerait que l'allure de la recombinaison ne dépend pas de la température.

Dans tous nos calculs, nous avons adopté la valeur $2 k_0 = 10^{16} (\text{mole/cm}^3)^2 \text{ sec}^{-1}$ sans rencontrer de contradiction. Il est en particulier très satisfaisant de retrouver a priori une valeur de a compatible avec celle qui résulte de la forme des courbes (cas de l'expérience 569). Nous pouvons donc affirmer que l'ordre de grandeur ci-dessus est compatible avec nos résultats.

Le coefficient de dissociation moyen, en régime stationnaire, se déduit facilement de a , on trouve :

$$\alpha = a/4 \tau k_0 \rho^2 \quad (\text{X-15})$$

Précisons son ordre de grandeur : Dans l'exemple 569, on trouve $\alpha \approx 10^{-4}$. Dans certaines expériences, on peut atteindre $\alpha = 10^{-3}$. Il nous semble difficile de dépasser cette valeur par la méthode photochimique.

B - DISCUSSION -

L'existence de molécules persistantes activées en vibration présentant une réactivité accrue, éclaire d'un jour nouveau le vieux problème des "formes actives des éléments" [58], qui a tant préoccupé les chimistes entre 1920 et 1940. Certains voulaient y voir uniquement des atomes ; d'autres imaginaient des molécules polyatomiques complexes, sur le modèle de l'ozone. Les idées sur la structure intime de la molécule et sur les transferts énergétiques intermoléculaires n'étaient pas encore assez claires pour que s'affirme l'hypothèse du transport de l'énergie par des molécules hors-équilibre. Tout au plus invoquait-on des "espèces excitées" de nature inconnue. L'histoire de "l'hydrogène actif" est caractéristique parmi d'autres. Dans les années 1920-1930, soumettant de l'hydrogène moléculaire sous des pressions de 20 à 80 torrs, et même sous la pression atmosphérique, à l'action de décharges

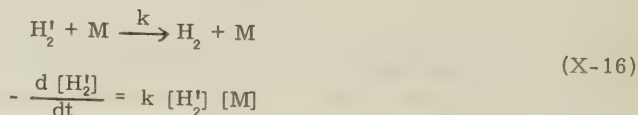
électriques ou de l'effluve, plusieurs auteurs [99] [100] [9] crurent avoir mis en évidence une espèce active différente de l'hydrogène atomique de LANGMUIR, notamment en ce qui concerne la durée de vie et les propriétés chimiques. Une interprétation incomplète des nouvelles théories de la valence, et une analogie trompeuse avec l'ozone les conduisit à supposer que cette espèce active n'était autre que de l'hydrogène triatomique H_3 . Vers 1930, on considérait l'existence de cette molécule comme tellement probable qu'on s'interrogeait volontiers dans les congrès pour savoir s'il convenait de la nommer "hyzone" ou "hydrozone" (MOUREU [58], p. 62). Cependant, les principaux arguments des partisans de l'hyzone, notamment la contraction apparente lors de l'activation et l'existence d'un ion H_3^+ furent bientôt réfutés ou reconnus inadéquats. Les propriétés observées furent attribuées tantôt aux atomes d'hydrogène, tantôt à un hydrure de silicium, et la question fut considérée comme réglée [77] [38] [78] [59]. Pourtant, le fait expérimental le plus sérieux qui permet d'éliminer l'explication atomique n'a jamais été élucidé : L'activité de l'hydrogène obtenu sous forte pression disparaît avec l'ordre un par rapport à l'espèce active. Deux observations sont particulièrement significatives à ce sujet. En 1933, HAVLÍČEK [34] étudie la disparition de l'activité d'un courant d'hydrogène activé à la pression atmosphérique dans un arc au tungstène par la méthode de LANGMUIR [49]. Il évalue la concentration des espèces actives en mesurant la chaleur dégagée sur un catalyseur en fonction de la distance le long de l'axe du courant, et trouve que la perte d'activité obéit à une loi du premier ordre. La durée de demi-vie des espèces actives est de 1/8 sec. à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, et l'énergie d'activation est de 2040 cal/mole. En 1935, GRUBB et Van CLEAVE [33] reprennent quantitativement l'étude de l'hydrogène actif obtenu par décharge électrique sous moyenne pression. Après avoir établi les propriétés particulières de l'espèce active (limite de réduction des sulfures métalliques), les auteurs établissent que celle-ci disparaît au premier ordre, avec une durée de demi-vie de 0,2 seconde à la température ordinaire sous 40 torrs. L'énergie d'activation est trouvée égale à 17 800 cal/mole.

Ces résultats s'expliquent si l'on admet qu'il s'agit d'hydrogène moléculaire excité hors-équilibre. La relation :

$$\frac{2 x_0}{y_0} = a = 2 \tau \sqrt{k_a \rho v_0} \quad (\text{VII-7})$$

nous apprend en effet, que le pourcentage d'hydrogène excité, dans un mélange stationnaire activé est d'autant plus grand que la pression est plus élevée, la vitesse de formation initiale des atomes plus grande et la probabilité de désactivation à la paroi plus faible. Mais ce résultat n'est valable qu'à moyenne pression, lorsque la désactivation homogène n'est pas trop importante.

Une autre hypothèse est la formation directe de molécules excitées dans la décharge. Seules les molécules vibrantes dans l'état électronique fondamental sont douées d'une persistance suffisante pour subsister dans les zones froides. Il est possible que l'activité soit alors essentiellement portée par ces molécules hors-équilibre. Sous forte pression, la désactivation homogène est du premier ordre :



La constante de temps de décroissance $1/k [M]$ est inversement proportionnelle à la pression. Avec les résultats d'HAVLICEK, on trouve :

$$k [H_2] = 0,693 \times 8 \text{ sec}^{-1},$$

ce qui donne sous une atmosphère :

$$k = 1,36 \times 10^5 \text{ cm /mole} \times \text{sec} \quad (\text{X-17})$$

Dans le domaine de pressions que nous avons étudié, nous vérifions que :

$$k \rho \tau \sim (1,4 \times 10^5 \times 10^{-5} \times 3 \times 10^{-2}) = 0,04$$

est petit devant l'unité.

Nous avons établi ci-dessus que :

$$k = 3,58 \times 10^{14} \mathcal{Q} \quad (\text{X-10})$$

On en déduit :

$$\mathcal{Q} = \frac{1,36 \times 10^5}{3,58 \times 10^{14}} = 3,8 \times 10^{-10} \quad (\text{X-18})$$

La condition (X-12) $\mathcal{Q} \ll 10^{-8}$ est donc satisfaite.

Les résultats de GRUBB et VAN CLEAVE sont d'interprétation plus délicate, en raison de la possibilité d'une désactivation hétérogène (également du premier ordre). Un calcul analogue sur la base d'une désactivation homogène d'hydrogène excité fournit :

$$k = 1,62 \times 10^6 \quad (\text{X-19})$$

soit une valeur sensiblement plus élevée que la précédente. Les conditions sur u et $\mathcal{Q}$ restent néanmoins compatibles avec nos résultats. Dans les deux cas, l'énergie d'activation traduit la décroissance de $\mathcal{Q}$ lorsque la température s'élève.

Ces deux exemples conduisent à penser que l'hydrogène activé par décharge sous forte pression est essentiellement constitué de molécules actives. Il pourrait en être ainsi dans les zones froides du chalumeau de LANGMUIR [49]. A haute température en effet, la persistance des molécules excitées est quasi nulle, car l'énergie des chocs étant plus élevée, k est beaucoup plus grand et les premiers niveaux de vibration sont occupés normalement par le jeu de l'équilibre statistique.

D'après l'expression (VII-7), le pourcentage d'hydrogène excité tend vers zéro avec la pression et l'activité n'est plus portée que par des atomes libres, en accord avec les résultats des auteurs qui ont opéré sous basse pression.

Il existe d'autres indications en faveur de l'existence d'une molécule H_2^+ excitée. En 1927, PHIPPS et TAYLOR [66] ont mesuré le moment magnétique de l'atome d'hydrogène par la méthode de STERN et GERLACH. Un rayon moléculaire, issu d'une décharge de WOOD, et dirigé sur une cible en trioxyde de molybdène : le rayon provoque la réduction de l'oxyde et l'apparition d'une fine raie bleue. En appliquant un champ magnétique, la raie

se dédouble, cependant qu'il subsiste une raie centrale non déviée, due à de l'hydrogène chimiquement actif et persistant bien que n'étant pas dans l'état atomique. Cette raie centrale pénètre moins profondément dans la couche d'oxyde que les raies déviées, ce qui peut s'expliquer par la nature moléculaire de l'espèce réductrice centrale, ou par la prépondérance des atomes sur les molécules excitées. De l'hydrogène neutre, chauffé à 400°C, ne produit aucune réduction. Le même phénomène est constaté avec de l'hydrogène obtenu par la méthode du filament chaud de LANGMUIR, mais ne se produit pas avec de l'hydrogène actif de CARIO et FRANCK, ce qui s'explique, selon nous, par les très faibles concentrations stationnaires que l'on savait produire par cette méthode.

Enfin, très récemment en 1962, J.C. POLANYI et SADOWSKI [68] ont proposé d'interpréter les profils d'intensité de luminescence de la vapeur de sodium en présence d'hydrogène de WOOD en supposant que le sodium est consommé dans une réaction entre un atome de métal et une molécule d'hydrogène excitée H'_2 ($v \geq 6$) dans son état électronique fondamental. L'existence de cette nouvelle variété d'hydrogène actif semble donc bien établie.

L'analyse thermocinétique est un puissant moyen d'étude des réactions hors-équilibre. Dans son état actuel, elle ne permet cependant pas d'aller beaucoup plus loin dans l'étude des molécules excitées. Il est nécessaire pour cela de s'adresser à des méthodes reposant sur des principes différents. Cependant, il est possible de concevoir des perfectionnements du micromètre permettant d'étendre le domaine d'application de la méthode.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AMDUR I. - J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 2 347.
- [2] BAGDASAR'YAN KH.S., - Uspekhi Khim, 5 (1936), 39.
- [3] BARUA A.K. - Indian J. Phys. 34 (1960), 169.
- [4] BASCO N. et NORRISH R.G.W. - Canad. J. Chem 38 (1960), 1769.
- [5] BAUER E. et CUMMINGS F.W. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 618.
- [6] BAUER E. et SALKOFF M. - J. Chem. Phys. 33 (1960), 1202.
- [7] BAUER S.H. - ARS Paper 1974-61 International Hypersonics Conference MIT, Aug 16-18, 1961.
- [8] BENSON S.W. et TAKAYUKI FUENO. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 1597.
- [9] BINDER J.L., FILBY E.A. et GRUBB A.C. - Canad. J. Research 4 (1931), 330.
- [10] BOURRET P. - 2ème Thèse Nancy, 1961.
- [11] CALLEAR A.B. et ROBB J.C. - Discuss. Faraday. Soc. 17 (1954), 21.
- [12] CARERI G. - J. Chem. Phys. 21 (1953), 749.
- [13] CASHION J.K. et POLANYI J.C. - J. Chem. Phys. 29 (1958), 455.
- [14] CASHION J.K. et POLANYI J.C. - J. Chem. Phys. 30 (1959), 316.
- [15] CASHION J.K. et POLANYI J.C. - J. Chem. Phys. 30 (1959), 317.
- [16] CASHION J.K. et POLANYI J.C. - J. Chem. Phys. 30 (1959), 1097.
- [17] DARWENT B de B. et HURTUBISE F.G. - J. Chem. Phys. 20 (1952), 1684.
- [18] DICKENS P.G. et RIPAMONTI A. - Trans. Faraday Soc. 57 (1961), 735.
- [19] DRESSLER K. - J. Chem. Phys. 30 (1959), 1621.
- [20] DWYER R.J. - J. Chem. Phys. 7 (1939), 40.
- [21] EUCKEN A. - Oesterr. Chem. Ztg. (1935), n° 20, 1.
- [22] EUCKEN A. et BECKER R. - Z. Phys. Chem. B27 (1934), 235.
- [23] EUCKEN A. et FRANCK J. - Z. Phys. Chem. B20 (1933), 460.
- [24] EVANS M.G. et POLANYI M. - Trans. Faraday Soc. 35 (1939), 178.
- [25] EYRING H., WALTER J. et KIMBALL G.E. - Quantum Chemistry N.Y. Wiley, 1961.

- [26] FARKAS A. et MELVILLE H.W. - Experimental Methods in Gas Reactions.
- [27] FARKAS L. et SACHSSE H. - Z. Phys. Chem. B27 (1935), 111.
- [28] FRANKENBURGER - Z. Phys. Chem. B15 (1932), 421.
- [29] GAVIOLA et WOOD - Phil. Mag. 6 (1928,2), 1191.
- [30] GOLDEN J.A. et MYERSON A.L. - J. Chem. Phys. 28 (1958), 978.
- [31] MC GRATH W.D. et NORRISH R.G.W. - Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 15 (1958), 245.
- [32] GREEN, JENNINGS, LINNETT et SCHOFIELD - Trans. Faraday Soc. 55 (1959), 2152.
- [33] GRUBB A.C. et Van CLEAVE A.B. - J. Chem. Phys. 3 (1935), 139.
- [34] HAVLIČEK F.J. - Helv. Phys. Acta 6 (1933), 165.
- [35] HERZBERG G. - Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, N.Y. 1950.
- [36] HERZFELD K.F. - Hand - un Jahrbuch der chemischen Physik. Band 3 Teil 2 Abschnitt III-IV.
- [37] HERZFELD K.F. - Relaxation Phenomena in Gases. Thermodynamics and Physics of Matter. Section H. Rossini Editeur. Princeton New Jersey 1955.
- [38] HIEDEMANN E. - Z. Phys. Chem. A153 (1931), 210.
- [39] HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.R. et BIRD R.B. - Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley, N.Y. 1954.
- [40] HORIBA S. - Rev. Phys. Chem. Japan 11 (1937), 189.
- [41] HUBER P.W. et KANTROWITZ A. - J. Chem. Phys. 15 (1947), 275.
- [42] JENNINGS K.R. - Quarterly Reviews XV (1961) n° 3.
- [43] KAUFMAN F. et KELSO J.R. - J. Chem. Phys. 28 (1958), 510.
- [44] KENNARD E.H. - Kinetic Theory of Gases. Mc Graw-Hill N.Y. 1938.
- [45] MC KINLEY J.D., GARVIN D. et BOUDART M.J. - J. Chem. Phys. 23 (1955), 784.
- [46] KNÖTZEL et KNÖTZEL - Ann. der Phys. 2 (1948), 393.
- [47] KOLLER - Ultraviolet Radiation Wiley (1952).
- [48] LANDAU L. et TELLER E. - Phys. Z. Sowietunion 10 (1936), 34.
- [49] LANGMUIR I. - Ind. Engng. Chem. 19 (1927), 667.
- [50] MAHAN B.H. - J. Phys. Chem. 62 (1958), 100.
- [51] MAHAN B.H. - J. Chem. Phys. 32 (1960), 362.
- [52] MARSHALL A.L. - J. Phys. Chem. 30 (1926), 1078.
- [53] MELVILLE H.W. - Trans. Faraday. Soc. 32 (1936), 1525.
- [54] MELVILLE H.W. - Discuss. Faraday. Soc. 17 (1954), 9.
- [55] MITCHELL A.C.G. et ZEMANSKY M.W. - Resonance Radiation and excited atoms. Cambridge 1934.

- [56] MONTROLL E.W. et SHULER K.E. - J. Chem. Phys. 26 (1957), 454.
- [57] MOTT N.F. et MASSEY H.S.W. - The Theory of Atomic Collisions Oxford Clarendon Press, 1949.
- [58] MUND M.W. - Les Formes actives des Eléments - Institut international de Chimie Solvay, 3ème Conseil de Chimie, Bruxelles 1928.
- [59] NAEGELI C. et LAMBERT B. - Helv. Chim. Acta 15 (1932), 1137.
- [60] NOYES W.A. et LEIGHTON P.A. - The Photochemistry of Gases. Reinhold Publishing Corporation, 1941.
- [61] OLDENBERG O. et FROST A.A. - Chem. Rev. 20, 99 (1937).
- [62] OLSEN. - J. Chem. Phys. 6 (1938), 307.
- [63] ORANJE. - Les Lampes à Décharge, Philips, 1949.
- [64] PATAT F. et BARTHOLOME E. - Z. Phys. Chem. B32 (1936), 396.
- [65] PATCH R.W. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 1919.
- [66] PHIPPS T.E. et TAYLOR J.B. - Phys. Rev. 29 (1927), 309.
- [67] POLANYI J.C. - J. Chem. Phys. 31 (1959), 1338.
- [68] POLANYI J.C. et SADOWSKI C.M. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 2239.
- [69] RASHKIN J.A. - Univ. Microfilms (Ann. Harbor) order n°61-4820 et Dissertation obstr. 22 (1961), 1841.
- [70] RIEKE F.F. - J. Chem. Phys. 4 (1936), 513.
- [71] RIEKE F.F. - J. Chem. Phys. 5 (1937), 831.
- [72] RUBIN R.J. et SHULER K.E. - J. Chem. Phys. 25 (1956), 59.
- [73] RUBIN R.J. et SHULER K.E. - J. Chem. Phys. 25 (1956), 68.
- [74] RUBIN R.J. et SHULER K.E. - J. Chem. Phys. 26 (1957), 137.
- [75] RUDBERG. - Z. Physik 24 (1924), 247.
- [76] SCHEER M.D. et FINE J. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 1919.
- [77] SCHULTZE G.R. - J. Phys. Chem. 35 (1931), 3186.
- [78] SCHWARTZ R. et ROYEN P. - Z. anorg. Allg. Chem. 196 (1931), 11.
- [79] SCHWARTZ R.N. et HERZFELD K.F. - J. Chem. Phys. 22 (1954), 767.
- [80] SCHWARTZ R.N., SLAWSKY Z.I. et HERZFELD K.F. - J. Chem. Phys. 20 (1952), 1591
- [81] Selected Values of Chemical thermodynamic properties. Circular 500 of the N.B.S. (1952).
- [82] SENFTLEBEN H. et HEIN W. - Ann. Phys. 22 (1935), 1.
- [83] Seventh Symposium (international) on combustion. London Butterworth Scientific-publications 1959.
- [84] SHOJI SHIDA - Proc. Imp. Acad. Tokyo 17 (1941), 495.
- [85] SHOJI SHIDA - Review Phys. Chem. Japan 16 (1942), 44.
- [86] SMALLWOOD H.S. - J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934), 1542.
- [87] SMITH F.T. - J. Chem. Phys. 31 (1959), 1352.

- [88] SMITH W.V. - J. Chem. Phys. 11 (1943), 110.
- [89] SMITH, LEIGHTON et LEIGHTON. - J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939), 2299.
- [90] STEINER W. - Trans. Faraday. Soc. 31 (1935), 623.
- [91] STEINER W. et WICKE F.W. - Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband (1931), 817.
- [92] SUTTON E.A. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 2923.
- [93] TAYLOR H.S. et MARSHALL A.L. - J. Phys. Chem. 29 (1925), 1140.
- [94] THOMAS L.B. et GWINN W.D. - J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948), 2643.
- [95] VILLERMAUX J. - J. Chim. Phys. (1962), 960.
- [96] VILLERMAUX J. et GIBERT R. - Bull. Soc. Chim. (1961), 543.
- [97] WALL F.T., HILLER L.A. et MAZUR J. - J. Chem. Phys. 29 (1958), 255.
- [98] WEISSMAN S. et MASON E.A. - J. Chem. Phys. 36 (1962), 794.
- [99] WENDT G.L. et LANDAUER R.S. - J. Amer. Chem. Soc. 42 (1920), 930.
- [100] WENDT G.L. et LANDAUER R.S. - J. Amer. Chem. Soc. 44 (1922), 510.
- [101] WIDOM B. - J. Chem. Phys. 34 (1961), 2050.
- [102] WINDSOR M., DAVIDSON N. et TAYLOR R. - réf.[83] p. 80.
- [103] WOOD B.J. et WISE H. - J. Phys. Chem. 66 (1962), 1049.
- [104] ZENER C. - Phys. Rev. 37 (1931), 556.
- [105] ZWIKKER - Eclairage fluorescent, Philips (1951).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>Chapitre</u> I - Introduction - Généralités et position du problème	7
<u>Chapitre</u> II - Dispositifs expérimentaux	15
<u>Chapitre</u> III - Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales ...	22
<u>Chapitre</u> IV - Résultats expérimentaux	28
<u>Chapitre</u> V - Insuffisance d'un mécanisme purement homogène de type classique	38
<u>Chapitre</u> VI - Enoncé d'un mécanisme de recombinaison avec pro- duction d'hydrogène moléculaire excité	45
<u>Chapitre</u> VII - Etude théorique de la recombinaison homogène avec production d'hydrogène moléculaire excité - Théorie A	52
<u>Chapitre</u> VIII - Etude théorique de la recombinaison classique semi- hétérogène - Théorie B	59
<u>Chapitre</u> IX - Confrontation entre les résultats théoriques et les ré- sultats expérimentaux	63
<u>Chapitre</u> X - Conclusion générale et discussion	71
Bibliographie -	77

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS RECENTES DE LA TECHNIQUE DES TUBES
A ONDES DE CHOC.

Vu et approuvé
Nancy, le 7 décembre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ROUBAULT

Vu
et Permis d'imprimer
Nancy, le 8 décembre 1962
Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université
P. IMBS

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal no 39 — 1963

